

GRAPHITEINLAGERUNGSVERBINDUNG VON
ALKANSULFONSÄUREN

Bernd Ruisinger

Diss
München
1905



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41554811_0022

GRAPHITEINLAGERUNGSVERBINDUNGEN VON

ALKANSULFONSÄUREN

Dissertation

der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Ludwig-Maximilians-Universität München

vorgelegt von
Bernd Ruisinger

Zur Beurteilung eingereicht am 25. Oktober 1985

1. Gutachter: Prof. Dr. H.P. Boehm

2. Gutachter: Prof. Dr. A. Weiss

Tag der mündlichen Prüfung: 13.12.1985

Gewidmet meiner Frau Maria und meiner Mutter

Diese Arbeit wurde am Institut für Anorganische Chemie der Universität München unter der Leitung von Herrn Professor Dr. H.P. Boehm in der Zeit von September 1981 bis Dezember 1984 ausgeführt.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Professor Dr. H.P. Boehm für zahlreiche Ratschläge bei der praktischen Durchführung und der Niederschrift dieser Arbeit; außerdem möchte ich mich bei Ihm für die finanzielle Unterstützung bedanken.

Fräulein M. Zieglmeier danke ich für die gewissenhafte Ausführung zahlreicher Versuche. Ebenso danke ich der Dame und den Herren, die im Rahmen ihres F-Praktikums Beiträge zum Gelingen dieser Arbeit geleistet haben.

Herrn Dr. W. Biberacher danke ich für die Durchführung der Dilatometerexperimente und für die Mithilfe bei der Interpretation der Ergebnisse; auch die Herren Dr. A. Lerf und Dr. T. Butz haben in Diskussionen zur Interpretation beigetragen.

Bei den Mitgliedern des Arbeitskreises, und hier ganz besonders bei Herrn W. Helle, möchte ich mich für die kameradschaftliche Zusammenarbeit bedanken.

... man muß lernen,
mit dem Gegebenen zufrieden zu sein,
und nicht immer das verlangen,
was gerade fehlt.

Theodor Fontane

1. Einführung

1.1	Zur Geschichte der Graphitsalze	1
1.2	Die Standardmethoden bei elektrochemischer Reaktionsführung - Prinzip und Aussagemöglichkeiten	5
1.3	Röntgenographische Charakterisierung von Schichtverbindungen	14
1.4	Problemstellung	17
1.5	Ausgangsmaterial	18
1.6	Geräte und Apparaturen	20

A EINLAGERUNG VON PERFLUORALKANSULFONSÄUREN IN GRAPHIT

2. Elektrochemische Oxidation von Graphit in Gegenwart von $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$

2.1	Ergebnisse bei potentiodynamischer Reaktionsführung	23
2.1.1	Zusammenfassung	31

3. Das System $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3\text{H}$ /Graphit

3.1	Chemische Oxidation von Graphit mit NO_2BF_4	35
3.2	Elektrochemische Oxidationsreaktionen in Lösungen von $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3\text{K}$ in Acetonitril	37
3.2.1	Experimentelles	37
3.2.2	Röntgenographische Untersuchungen	39
3.2.3	Massenspektroskopie und Fluoranalysen	45
3.2.4	Zusammenfassende Diskussion	49

3.3	Elektrochemische Oxidation von Graphit mit $C_4F_9SO_3H$ als Elektrolyt	50
3.3.1	Überblick und Experimentelles	51
3.3.2	Galvanostatische Reaktionsführung	53
3.3.2.1	Röntgenographische Untersuchungen	57
3.3.3	Potentiodynamische Reaktionsführung	64
3.3.3.1	Ergebnisse der röntgenographischen Charakterisierung	65
3.3.4	Dilatometeruntersuchungen	69
3.3.4.1	Experimentelles	70
3.3.4.2	Ergebnisse bei galvanostatischer Prozeßführung	72
3.3.5	Vergleich der Ergebnisse von Röntgenaufnahmen und Dilatometerexperimenten	79
3.3.6	Strukturmerkmale der dargestellten Verbindungen	86
3.3.7	Reduktionsversuche; wiederholte Oxidations-Reduktionszyklen	94
3.3.8	Temperaturabhängige Messungen	104
3.3.8.1	Galvanostatische Reaktionsführung	105
3.3.8.2	Potentiodynamische Reaktionsführung	110
3.3.8.3	Zusammenfassende Bemerkungen	121
3.4	Abschließende Zusammenfassung und Diskussion	123
<u>4. Einlagerungsversuche mit Perfluorhexansulfonsäure</u>		130
4.1	Experimentelles; Überlegungen zur Größe der Prismenstromdichten	130

4.1	Galvanostatische Oxidationsreaktionen	136
4.2.1	Röntgenographische Charakterisierung der Verbindungen	142
4.3	Potentiodynamische Prozeßführung	157
4.3.1	Ergebnisse der röntgenographischen Untersuchungen	153
4.4	Zur Struktur der eingelagerten Schichten	162
4.5	Zusammenfassung	164

B EINLAGERUNG VON ALKANSULFONSÄUREN IN GRAPHIT

5. Einlagerungsversuche mit Methansulfonsäure 167

5.1	Ergebnisse bei potentiodynamischer Reaktionsführung	167
5.1.1	Ergebnisse der Röntgenaufnahmen	170
5.2	Galvanostatische Reaktionsführung	176
5.2.1	Röntgenographische Charakterisierung	179
5.3	Vergleich der Ergebnisse bei potentiodynamischer und galvanostatischer Reaktionsführung	182
5.4	Zur Struktur der eingelagerten Schichten	183
5.5	Zusammenfassung	186

6. Einlagerungsversuche mit Ethansulfonsäure 187

6.1	Ergebnisse bei potentiodynamischer Prozeßführung	187
6.1.1	Röntgenographische Untersuchungen	190
6.2	Zusammenfassung	193

7. Gesamtzusammenfassung 195

ANHANG 193

LITERATURVERZEICHNIS 209

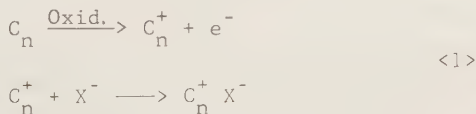
1. EINFÜHRUNG

1.1 Zur Geschichte der Graphitsalze

Verbindungen mit Brønsted-Säuren sind die am längsten bekannten Graphiteinlagerungsverbindungen; schon 1840 beschrieb Schafhäütl (1) die Quellung von Graphitschuppen in einem Gemisch aus Schwefel- und Salpetersäure.

Die lamellare Schichtstruktur dieser Verbindungen wurde erst durch Röntgenbeugungsexperimente anfangs der 30er Jahre nachgewiesen (2,3). Gleichzeitig wurde erkannt, daß die Bildung dieser Verbindungen ein topochemischer Vorgang ist: Stöchiometrie und Struktur gehorchen den Erfordernissen des Graphit-Wirtsgitters, das als chemisch inert angesehen wird; während der Einlagerung ändert sich zwar der Abstand benachbarter Kohlenstoffschichten, die Anordnung der C-Atome in diesen Schichten bleibt jedoch fast unverändert. Nach diesen Vorstellungen sind Einlagerungsreaktionen im Idealfall vollständig reversibel.

In der Folgezeit untersuchten Thiele (4,5), Rüdorff und Hofmann (6) eine Vielzahl von Reaktionen zwischen Brønsted-Säuren und Graphit, die gemäß Gleichung <1> zu Graphitsalzen führten.



Der Name "Graphitsalz" ist dadurch gerechtfertigt, daß sich der Graphit bei der Darstellung dieser Verbindungen wie ein wahres Metall verhält: das oxidierende Agens übernimmt Elektronen vom Graphit und bewirkt eine positive Ladung der

Kohlenstoffschichten und befähigt sie damit, Anionen zu binden. Der damit verbundene Gewinn an Coulomb'scher oder Madelung-Energie ist dabei die wesentliche Triebkraft der Einlagerungsreaktion.

Rüdorff und Hofmann (6,7) erkannten, daß durch Steuerung des Oxidationsgrades des Graphits sowohl röntgenographisch als auch chemisch eindeutig verschiedene Verbindungen dargestellt werden konnten. Aufgrund von Röntgenstrukturuntersuchungen formulierten sie das idealisierte Stufenmodell, das bis heute das wichtigste Charakterisierungsmerkmal der Graphit-Einlagerungsverbindungen geblieben ist, wenn auch dessen Vorstellungen inzwischen modifiziert werden mußten (8,9). Unter der n-ten Stufe versteht man dabei die Verbindung, bei der in streng periodischer Abfolge auf eine eingelagerte Schicht n Kohlenstoffschichten folgen.

In den Graphitsalzen ist die Packungsdichte der Anionen zwischen den Kohlenstoffschichten verhältnismäßig gering. Der freie Raum wird gewöhnlich durch neutrale Säuremoleküle aufgefüllt, so daß die allgemeine Stöchiometrie der Verbindungen mit



zu formulieren ist, wobei Werte mit $n=24$ für die gesättigte Verbindung - alle Kohlenstoffschichtzwischenräume besetzt, d.h. 1. Stufe - relativ häufig vorkommen.

Die Bestimmung von m kann über Auftriebsmessungen erfolgen (10,11). Für die Graphit-Schwefelsäureverbindung war der Wert von m in der 1. Stufe lange umstritten. Rüdorff und Hofmann (6,7) erhielten aus Elementaranalysen den Wert $m=2$, wodurch die Struktur von $C_{24}^+ HSO_4^- \cdot 2 H_2SO_4$ mit einer kommensurablen Dreieckspackung von Anionen und Säuremolekülen bezüglich der Kohlenstoffschichten erklärt werden konnte. Sie

fanden zwar bei pyknometrischen Messungen für m einen Wert größer als 2, neigten jedoch aus strukturellen Überlegungen mehr zum ganzzahligen Verhältnis. In der Zwischenzeit konnte durch sehr genaue Auftriebsmessungen gesichert werden, daß für C_{24}^+ der Wert von m nahe 2.4 liegt (10,11,12).

Wie aus Gleichung <1> ersichtlich, erfordert die Darstellung der Graphitsalze von Brønsted-Säuren die Oxidation des Kohlenstoffgitters. Diese Oxidation kann entweder durch die einzulagernde Säure selbst erfolgen, z.B. bei HNO_3 bis zur 2. Stufe, oder, wenn die Oxidationskraft der Säure nicht ausreicht, wie z.B. im Falle von H_2SO_4 , durch Zusatz eines geeigneten Oxidationsmittels (CrO_3 , $(NH_4)_2S_2O_8$, $KMnO_4$...); außerdem führt die anodische Oxidation des Graphits in Gegenwart der einzulagernden Säure zu den gewünschten Verbindungen.

Da die anodische Oxidation gegenüber den anderen Darstellungsmethoden gravierende Vorteile hat (vgl. Literatur (13)) und auch im Rahmen dieser Arbeit fast ausschließlich angewendet wurde, sei an dieser Stelle kurz auf die historische Entwicklung dieser Methode eingegangen.

Anodische Oxidationsreaktionen von Graphit in Brønsted-Säuren, insbesondere H_2SO_4 , wurden schon von Thiele (4,5), Rüdorff und Hofmann (6) durchgeführt. Letztere Autoren stellten bei der Rückreduktion der Graphitsalze fest, daß sich das Potential der Graphitelektrode nicht kontinuierlich, sondern stufenweise veränderte, was einen weiteren Hinweis für das Stufenmodell lieferte.

Ubbelohde et al. (14,15) zeigten, daß sich durch anodische Oxidation von Graphit in H_2SO_4 , $HClO_4$, HNO_3 etc. stufenweise eindeutig ionische Graphitsalze darstellen ließen; bei der

Auftragung des Potentials der Graphitelektrode - gemessen gegen eine Bezugselektrode - gegen den Ladungsumsatz (vgl. Abschnitt 1.2) erhielten sie Kurven mit mehr oder weniger ausgeprägtem Stufenverlauf, wobei jede Stufe einer bestimmten stöchiometrischen Verbindung $C_n^+ X^-$ entsprach.

In der Folgezeit wurde das Anwendungsgebiet der elektrochemischen Synthese durch die Verwendung nichtwäßriger, neutraler Elektrolyte erheblich erweitert (16,17). Der Elektrolyt besteht dabei aus einem verhältnismäßig oxidationsstabilen organischen Lösungsmittel (Propylencarbonat, Acetonitril, Nitromethan o.ä.) und einem darin gelösten Salz $M^+ X^-$ mit oxidationsstabilem Anion ($M = \text{Alkalimetall}$, $X = \text{PF}_6^-, \text{ClO}_4^-, \text{AsF}_6^-, \text{BF}_4^-, \dots$). Die Bildung kann gemäß Gleichung <1> formuliert werden, was die Annahme salzartiger Verbindungen unterstützt.

Die Ausweitung der Darstellungsmethode aus organischem Lösungsmittel + darin gelöstem Salz zur Darstellung von überwiegend ionisch aufgebauten Graphit-Einlagerungsverbindungen mit reduktionsstabilen Kationen wie Li^+ , Na^+ , K^+ , NMe_4^+ , ... schloß sich an (18,19).

Wegen der Möglichkeit, gezielt und unter definierten Bedingungen bestimmte Stufen der entsprechenden Verbindungen darstellen zu können, wegen der Vielzahl der Aussagen, die während des Einlagerungsvorganges getroffen werden können und nicht zuletzt wegen der Verfügbarkeit relativ billiger kommerzieller Geräte ist die elektrochemische Methode heute die wichtigste Darstellungsmethode für Graphitsalze.

1.2 Die Standardmethoden bei elektrochemischer Reaktionsführung - Prinzip und Aussagemöglichkeiten

Elektrochemische Einlagerungsreaktionen sind Elektronen-Ionen-Transferreaktionen, wobei sich Gast-Ionen in die Lücken zwischen den Kohlenstoffebenen schieben (vgl. Gleichung <1>).

Voraussetzungen für diesen Reaktionsmechanismus sind also:

- Elektronenleitung in C_n
- Elektronen- und Ionen-Leitung in $C_n^+ X^-$
- die Bildungspotentiale der Phasen $C_n^+ X^-$ müssen kleiner sein als die Zersetzungspotentiale der einzulagernden Substanz; im Falle der "anodischen" Graphitsalze heißt das, daß die Anionen oxidationsstabil sein müssen.

Will man Graphitsalze durch anodische Oxidation darstellen, so haben sich einerseits die Reaktionsführung mit konstantem Strom (= galvanostatische Methode) und andererseits die Reaktionsführung mit kontrolliertem, aber zeitlich variablem Potential (= potentiodynamische Methode) bewährt. Beide Methoden erlauben die Herstellung der Verbindungen unter definierten, gut reproduzierbaren Bedingungen und ermöglichen außerdem, bestimmte Stufen oder Stöchiometrien der Einlagerungsverbindungen darzustellen.

Bei der galvanostatischen Oxidation wird der Graphit in einer Elektrolysezelle als Anode geschaltet und über eine Gegenelektrode mit konstantem Strom I belastet^{*)}; registriert wird

^{*)} Die für die Kinetik des Einlagerungsvorganges entscheidende Größe ist jedoch nicht I , sondern die auf die Summe der Prismenflächen bezogene Prismenstromdichte $j [mA/cm^2]$, da die Einlagerung nur von den Schichträndern erfolgen kann.

das elektrochemische Potential der Arbeitselektrode gegenüber einer geeigneten Bezugselektrode.

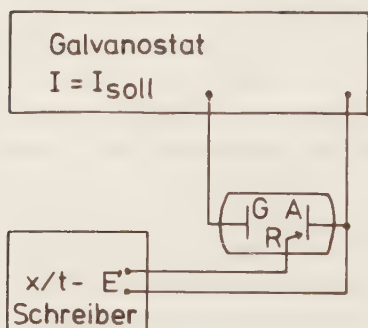


Abb.1 Prinzip der galvanostatischen Reaktionsführung; Darstellung nach Lit. (13)

es bedeuten: A = Arbeitselektrode

R = Referenz- (Bezugs-)Elektrode

G = Gegenelektrode

Man muß aber beachten, daß das registrierte Potential E' kein Gleichgewichtspotential ist, da in ihm noch die Überspannungsterme enthalten sind. Von diesen müssen bei den betrachteten Reaktionen im wesentlichen diejenigen berücksichtigt werden, die durch diffusionsbedingte Konzentrationsgradienten in Festkörper und, vor allem bei porösen Elektroden, auch in der Elektrolytphase entstehen (η_d fest, flüssig). Außerdem muß der Ohm'sche Spannungsfall $I \cdot R$ zwischen Arbeits- und Bezugselektrode berücksichtigt werden; bei Verwendung einer Luggin-Kapillare kann dieser Spannungsabfall klein gehalten werden. Die Durchtrittsüberspannung η_D ist nach Besenhard (13) im allgemeinen gering.

Für das Gleichgewichtspotential E ergibt sich also:

$$E = E' - \eta_{d \text{ fest}} - \eta_{d \text{ flüssig}} - \eta_D - I \cdot R,$$

bei Vernachlässigung anderer Überspannungsphänomene.

Arbeitet man bei sehr kleinen Stromdichten (= gleichgewichtsnahe galvanostatische Oxidation), so kann man $E' \approx E$ setzen. Die Diagramme, die während der galvanostatischen Oxidation erhalten werden, entsprechen somit elektrochemisches Potential / Ladungsumsatz-Kurven. Abbildung 3a zeigt ein Diagramm, das man bei stufenweiser Einlagerung mit unveränderlicher Packungsdichte der Anionen in den Schichtzwischenräumen erhalten würde.

Bei der potentiodynamischen Methode wird die Potentialdifferenz zwischen Graphitanode und Bezugsselektrode zeitproportional ($\Delta E / \Delta t = \text{const.}$) verändert und der resultierende Strom (zwischen Arbeits- und Gegenelektrode) aufgezeichnet. Das Anfangspotential wird dabei so gewählt, daß zu Beginn des Versuchs kein Strom fließt, d.h. keine chemischen Umsetzungen stattfinden.

In der Literatur wird diese Methode auch als (linear sweep-) voltammetry bezeichnet; ändert man nach Erreichen einer bestimmten Potentialdifferenz das Vorzeichen der Potentialänderung, so daß Anfangs- und Endpotential identisch sind, spricht man von "Cyklovoltammetrie".

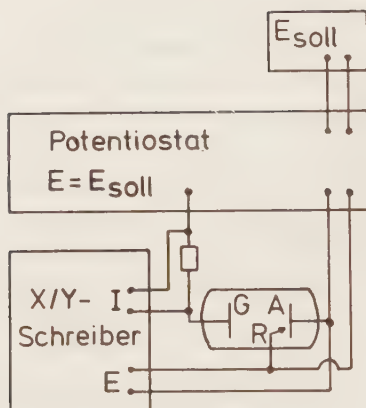


Abb.2 Prinzip der potentiodynamischen Reaktionsführung;
Darstellung nach Lit. (13)

Abbildung 3 zeigt die zu erwartenden, konstruierten Diagramme, wenn man die Einlagerungsreaktion mit den beiden oben besprochenen Standardmethoden durchführt.

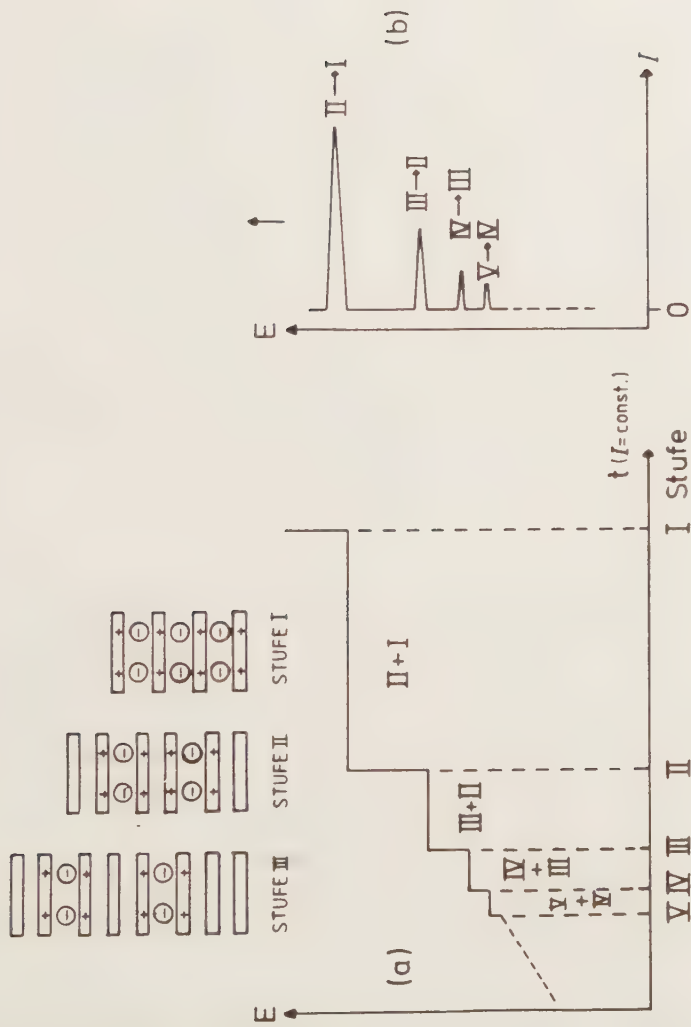


Abb. 3 Einlagerung mit Stufenbildung:

konstruierte Kurven für die beiden elektrochemischen Standardmethoden;

Darstellung nach Lit. (13)

a) galvanostatische Reaktionsführung

b) potentiodynamische Reaktionsführung

Potentialplateaus bei galvanostatischen Experimenten resultieren aus dem Vorliegen zweier Phasen (α und β) im thermodynamischen Gleichgewicht ($\Delta G_{\alpha,\beta} = 0 \rightarrow \Delta E_{\alpha,\beta} = 0$), d.h. sie entsprechen dem Gemisch zweier benachbarter Stufen n und $n \pm 1$. Unter der Voraussetzung, daß die Packungsdichte der Anionen in den Schichtzwischenräumen unveränderlich ist, sind reine Stufen - erkennbar am variablen elektrochemischen Potential - ein infinitesimaler Grenzfall. Die bei galvanostatischen Experimenten erhaltenen Diagramme erlauben daher eine Phasenanalyse und, bei Ausschluß konkurrierender Nebenreaktionen, die Bestimmung des stöchiometrischen Faktors n in Gleichung <1>. Für die gezielte Darstellung bestimmter Stufen oder Stöchiometrien von Einlagerungsverbindungen ist die galvanostatische Reaktionsführung demnach unerläßlich. Durch Rückreduktion, ebenfalls unter galvanostatischen Bedingungen, kann die Reversibilität des Vorgangs überprüft werden; im Idealfall sollte man eine Spiegelung der Einlagerungskennlinie erhalten.

Potentialplateaus bei galvanostatischer Reaktionsführung entsprechen dem Übergang benachbarter Stufen $n \rightarrow n-1$; dieser Phasenübergang ist mit einer Oxidation des Kohlenstoffgitters verbunden, d.h. mit Ladungsübertragung, was sich bei potentiodynamischer Reaktionsführung durch Stromfluß äußert. Demgegenüber darf, wiederum unter Voraussetzung konstanter Anionenpackungsdichte, im einphasigen Bereich kein Stromfluß beobachtet werden. Die schon oben angeführten Überspannungssphänomene führen hierbei zu charakteristischen Peakverbreiterungen. Die Reversibilität der Reaktion kann durch Umkehr der Spannungsänderung kontrolliert werden, wobei man an $I = 0$ gespiegelte Kurven erhalten sollte.

Die Qualität der erhaltenen Diagramme hängt wesentlich von der Größe der Polarisationsgeschwindigkeit v ab. Erfolgt die

Potentialänderung zu schnell, so kommt es zur Überlagerung von Elektrodenprozessen, die Strompeaks werden verbreitert.

Einen Vergleich dieser konstruierten Diagramme mit den tatsächlich erhaltenen bringt die folgende Abbildung. Diese Kurven sind für das System $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{Graphit}$ charakteristisch, die daraus gewonnenen Erkenntnisse lassen sich jedoch weitgehend innerhalb des Systems Graphit/Brønsted-Säuren verallgemeinern.

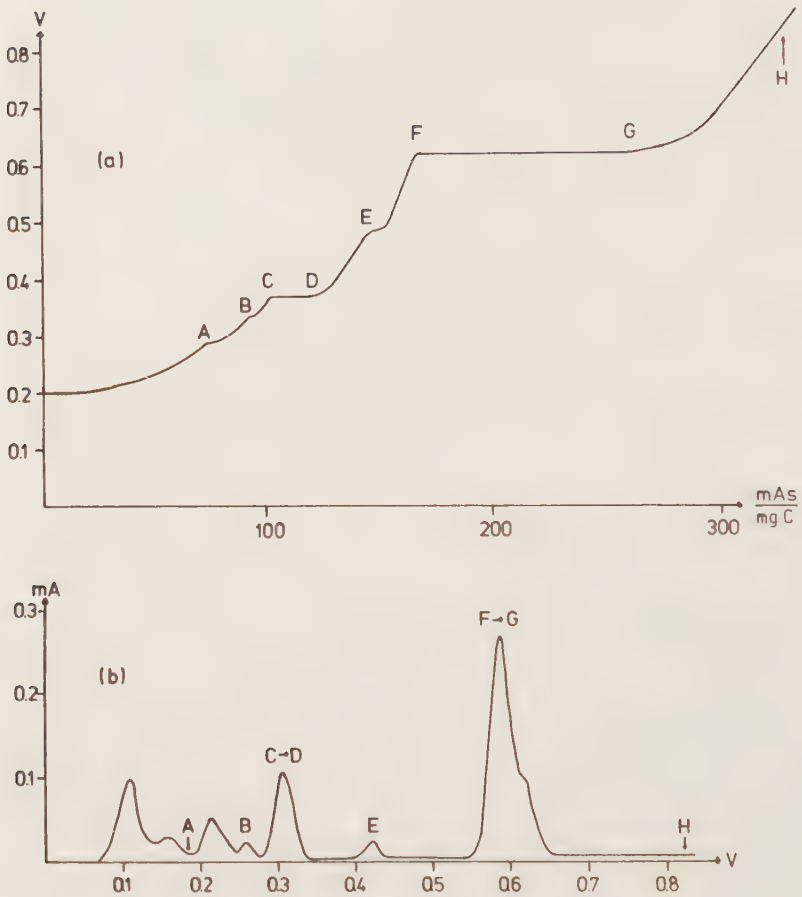
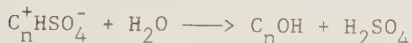
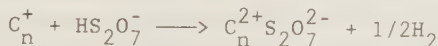
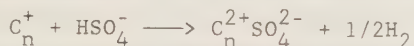


Abb.4 Elektrochemische Oxidation von Graphit in H_2SO_4
a) galvanostatisches Experiment
5.50 mg Graphit; $i = 21.3\ \mu A$
b) potentiodynamische Prozeßführung
10.4 mg Graphit; $v = 0.0083\ mV/s$

Bei galvanostatischer Reaktionsführung weichen die einphasigen Bereiche stark von der konstruierten Kurve ab, woraus folgende Schlüsse gezogen werden können:

- i) im einphasigen Bereich ist die Packungsdichte der eingelagerten Anionen variabel, ohne daß es zu einer Änderung der Stufe kommt; daraus folgt zwangsläufig Nichtstöchiometrie (13).
- ii) die Übergänge 4. —> 3. Stufe (A —> C) und 3. —> 2. Stufe (C —> F) erfolgen über definierte Zwischenverbindungen B bzw. E, d.h., es existieren zwei 3. Stufen (3a, 3b) und zwei 2. Stufen (2a, 2b), die sich in ihrer Anionenpackungsdichte unterscheiden.
(Punkt B wurde bisher in der Literatur nicht beschrieben, kann jedoch als Analogon zu Punkt E erklärt werden).

Die variable Anionenpackungsdichte im einstufigen Bereich hat zur Folge, daß bei den potentiodynamischen Experimenten die Stromstärke nicht Null wird. Auch hier ist erkennbar, daß die oben besprochenen Stufenübergänge über definierte Zwischenverbindungen (B und E) ablaufen. Ob es sich bei der Schulter in Peak F —> G um die analoge Zwischenverbindung der 1. Stufe handelt oder um die von Möhwald (20) im Reduktionszyklus aufgefundene zusätzliche Reaktion, ist bisher nicht geklärt. Möhwald nimmt an, "daß in einer nachgeschalteten internen Redox-Reaktion ca. die Hälfte der C-Atome der Graphiteinlagerungsverbindung einen etwas anderen Oxidationsgrad erhalten haben." Als mögliche Reaktion werden von ihm dabei diskutiert:



Welche der vorgeschlagenen Möglichkeiten für die Aufspaltung im Reduktionsteil verantwortlich war, konnte er mit den durchgeführten Versuchen nicht entscheiden.

Aus Abbildung 4b ist weiterhin erkennbar, daß die potentiodynamische Methode eine detailliertere Darstellung der ablaufenden Elektrodenvorgänge ermöglicht als die galvanostatische Methode; auch Punkte vor der Vollendung der 4. Stufe sind noch erkennbar.

Die prinzipiellen Aussagemöglichkeiten der Diagramme, die während elektrochemischen Oxidationsreaktionen erhalten werden und die Konsequenzen, die sich aus der Abweichung der tatsächlich erhaltenen Diagramme von den konstruierten ergeben, werden im folgenden als bekannt vorausgesetzt.

1.3 Röntgenographische Charakterisierung von Schichtverbindungen

Die Struktur einer Einlagerungsverbindung kann in den meisten Fällen durch Röntgenuntersuchungen ermittelt werden. Besitzt die Einlagerungsverbindung eine einheitliche Struktur, so findet man eine streng periodische Abfolge der (001)-Interferenzen, d.h., alle (001)-Reflexe können auf der Basis einer Identitätsperiode integral indiziert werden.

Es kann jedoch auch der Fall eintreten, daß die Einlagerungsverbindung teilweise fehlgeordnet ist. Dies sei an einem hypothetischen Beispiel erläutert:

Aufgrund der Elementaranalyse wird das Vorliegen einer 2. Stufe der Graphit-Einlagerungsverbindung angenommen, die Röntgenaufnahme zeigt teilweise verbreiterte Reflexe, deren Lagen

gegenüber einer streng periodischen Abfolge verschoben sind. Es ist denkbar, daß im Kristall neben Bereichen, in denen die Abfolge der Kohlenstoffschichten und eingelagerten Schichten einer 2. Stufe entspricht, auch Bereiche vorliegen, in denen diese Abfolge einer 1. oder 3. Stufe entspricht. Hieraus resultiert eine fehlgeordnete Struktur der Einlagerungsverbindung.

Eine ausführliche Behandlung der Röntgenbeugungstheorie solcher eindimensional fehlgeordneter Kristalle ist an dieser Stelle nicht möglich. Es sei hier auf die zusammenfassenden Darstellungen von Mac Ewan (26) - für den Fall von Tonmineralen - und von Metz und Hohlwein (27,28) - für den Fall von Graphit-Einlagerungsverbindungen mit FeCl_3 - und die dort zitierte Literatur verwiesen.

Für eine kurze Erläuterung betrachtet man den Fall, daß in einem Kristall mit Schichtstruktur zwei verschiedene Schichtabstände d_1 ($\hat{=}$ A) bzw. d_2 ($\hat{=}$ B) auftreten^{*)}. Es sind drei Extremfälle möglich:

- i) die Schichten A und B folgen völlig statistisch aufeinander
- ii) die Abfolge ist streng periodisch, d.h., ABABAB...
- iii) es liegen mechanische Mischungen von Kristallen mit in sich einheitlichem Schichtabstand vor, d.h., AAAAAA... und BBBBBB...

Im zweiten Fall erhält man eine periodische Abfolge der Reflexe, die Identitätsperiode beträgt $d_1 + d_2$; für Fall 3 findet man zwei Serien integraler Reflexe, die zu den Identitätsperioden d_1 bzw. d_2 gehören.

^{*)} diese Erläuterungen wurden aus Literatur (26) entnommen

Bei fehlgeordneten Schichtverbindungen findet man oft eine "Mischung" der drei Extremfälle; hieraus resultieren nicht-integrale Reflexlagen. Aufgabe der Röntgenbeugungstheorie ist es nun, geeignete Verfahren zu finden, die eine Strukturanalyse aufgrund der beobachteten Reflexlagen und -intensitäten erlauben.

Für die Intensität gebeugter Röntgenstrahlen sind vor allem der Strukturfaktor F und der Lorentz-Polarisationsfaktor LP von Bedeutung. Bei fehlgeordneten Schichtverbindungen muß der Einfluß der Mischung der Schichten mitberücksichtigt werden. Wenn man annimmt, daß die Schichten nahezu identische Strukturfaktoren haben, kann dieser Einfluß durch eine Mischfunktion ϕ ausgedrückt werden.

Die Berechnung von ϕ ist kompliziert; sie führt zur Lösung, welche (001)-Reflexe intensiv sind, welche Halbwertsbreite sie haben und auch zur Lösung, in welchen Anteilen die Phasen A und B vorliegen.

Eine Interpretation der Röntgenaufnahmen wird dadurch erleichtert, daß ϕ für ein bestimmtes Verhältnis d_1/d_2 nur von den Anteilen der beiden Phasen A und B und von r^* ($r^* = 2\sin\theta/\lambda$) abhängt. Somit ist eine graphische oder tabellarische Darstellung des Einflusses von ϕ auf die Reflexintensitäten möglich. Dabei geht man so vor, daß man ϕ für bestimmte Mischungsverhältnisse von A und B und für bestimmte d_1/d_2 -Werte berechnet und die daraus berechenbaren Beugungsmuster mit den tatsächlich erhaltenen vergleicht.

Das beschriebene Verfahren erlaubt also eine Abschätzung der Größe der Fehlordnung. Je weniger fehlgeordnet die Struktur ist, desto besser stimmen die Reflexlagen mit denen geordneter Strukturen (Fall 2 und 3) überein; bei Graphit-Einlagerungsverbindungen ist Fall 3 besonders wichtig.

1.4 Problemstellung

Die elektrochemische Darstellung von Graphitsalzen erlaubt eine Vielzahl von Untersuchungen während des Einlagerungsvorganges; die am häufigsten durchgeführten sind dabei:

- in situ Röntgendiffraktometer-Untersuchungen
- in situ Messungen des elektrischen Widerstandes in a,b-Richtung
- Messung der Gewichtszunahme der Probe
- in situ Dilatometrie, wobei das makroskopische Anschwellen eines Graphitkristalls entlang seiner c-Richtung gemessen wird.

Gleichzeitig wird bei diesen Messungen das elektrochemische Potential der Graphit-Arbeits Elektrode gegenüber einer Bezugs Elektrode gemessen, woraus sich die im vorigen Abschnitt behandelten Aussagemöglichkeiten ergeben.

In der Literatur werden solche Untersuchungen fast ausschließlich am System H_2SO_4 /Graphit beschrieben.

Ziel dieser Messungen ist, Rückschlüsse auf den Mechanismus der Einlagerungsreaktion, auf die Struktur der dargestellten Verbindungen und auf die Art der Wechselwirkung zwischen Kohlenstoffgitter und eingelagerter Substanz zu gewinnen.

In der vorliegenden Arbeit sollten elektrochemische Oxidationsreaktionen am System Alkansulfonsäuren/Graphit durchgeführt werden, wobei folgende Aspekte im Vordergrund standen:

- 1) Röntgenographische Charakterisierung der erhaltenen Verbindungen
- 2) Bestimmung von deren Stöchiometrie
- 3) Können die beim System H_2SO_4 /Graphit beobachteten Phänomene auf die neuen Systeme übertragen werden?

- 4) Zeigen sich neuartige Phänomene, die für das Verständnis des Einlagerungsvorganges notwendig sind?
- 5) Sind die Einlagerungsverbindungen von Alkansulfonsäuren in Graphit und die Einlagerungsverbindungen von langkettigen n-Alkylverbindungen in silicatischen Schichtmineralen vergleichbare Systeme?

1.5 Ausgangsmaterial

Folgende Graphite wurden verwendet:

Madagaskar-Flocke: C-Gehalt > 99%; Dichte: 2.253 g/cm^3 (21)

Schichtabstand: $c_o/2 = 3.3546 \text{ \AA}$ (21)

Siebfraktion $\geq 1.6 \text{ mm}$

Siebfraktion $\geq 1.0 \text{ mm}$ (bei den Lösungs-
mittelversuchen)

Hierbei handelt es sich um einen gut kristallinen Naturgraphit.

Hochorientierter Pyrographit (HOPG) der Union Carbide Corp. ^{*)}

Dichte: 2.251 g/cm^3 (bestimmt unter Xylol)

Schichtabstand: $c_o/2 = 3.3562 \pm 0.003 \text{ \AA}$

HOPG ist ein synthetisches, polykristallines Material, bei dem die c-Achsen der Kristallite sehr regelmäßig angeordnet sind; der "mosaic-spread" - hierunter versteht man die Variation der Ausrichtung der c-Achsen für die einzelnen Domänen - beträgt $0.1 - 0.4^\circ$ (22). Die Basisflächen der Kristallite sind dagegen statistisch gegeneinander verdreht. Typische Kristallitgrößen für gutes HOPG-Material sind $1000 \text{ \AA}$ in c-Richtung und $3 \text{ \mu m}$ in a-Richtung (23).

^{*)} bei Dr. A. Moore bedanke ich mich für die Überlassung von HOPG

Folgende Säuren wurden eingelagert:

H_2SO_4 "zur Stickstoffbestimmung" der Fa. Merck; der Gehalt an H_2SO_4 wurde aus Dichtemessungen zu 97.5% bestimmt.

$\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ (ca. 98%, purum) der Fa. Fluka.

Die Perfluoralkansulfonsäuren wurden aus ihren Kaliumsalzen^{*)} durch Destillation über H_2SO_4 (100%) freigesetzt.

$\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3\text{H}$: $K_p = 50^\circ\text{C}$ bei ca. 0.1 Torr; Dichte: ca. 1.81 g/cm^3

$\text{C}_6\text{F}_{13}\text{SO}_3\text{H}$: $K_p = 105^\circ\text{C}$ bei ca. 0.5 Torr

$\text{C}_8\text{F}_{17}\text{SO}_3\text{H}$: $K_p = 160^\circ\text{C}$ bei ca. 0.2 Torr

$\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ (Gehalt $\geq 98\%$) wurde von der Pennwalt Corp., Holland, zur Verfügung gestellt;
Schmelzpunkt der reinen Säure: 19.7°C (57).

$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SO}_3\text{H}$ (Gehalt $\geq 99\%$, purum) wurde von der Fa. Fluka bezogen;
 $K_p = 123^\circ\text{C}$ bei 1 Torr (37).

Alle anderen verwendeten Chemikalien waren Produkte der Firmen Fluka, Merck und Riedel de Haen.

Die organischen Lösungsmittel wurden von den Firmen Fluka und Merck bezogen. Sie wurden in Umlaufapparaturen, wie sie von Schupp und Mecke (25) beschrieben wurden, über geeigneten Trocknungsmitteln absolutiert.

Die verwendeten Gase waren nachgereinigte Produkte der Fa. Linde.

*) Herrn Dr. R. Schliebs, Bayer AG Leverkusen, danke ich für die Überlassung von $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3\text{K}$.

$\text{C}_6\text{F}_{13}\text{SO}_3\text{K}$ und $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{SO}_3\text{K}$ waren Produkte der Fa. Riedel de Haen.

1.6 Geräte und Apparaturen

Galvanostatische Reaktionsführung

Für die konstante Stromversorgung wurde ein Wenking Potentiostat LB 75H der Fa. Bank, Göttingen, in Verbindung mit einem äußeren Meßwiderstand als Galvanostat geschaltet. Die Potentialaufzeichnung erfolgte nach Verstärkung mit einem Gleichstrom-Meßverstärker durch einen Potentiometerschreiber Servogor Typ 512.

Potentiodynamische Reaktionsführung

Potentiostat: Wenking LB 75H

Dreieckspannungsgenerator: Schrittmacherpotentiometer
Wenking VSG 72

X/Y-Schreiber: Modell 2000 der Fa. Houston Instrument

Die Integration über den durch die Zelle geflossenen Strom erfolgte mit einem Integrator Modell Wenking SSI 70.

Die genauen Schaltpläne für beide Methoden wurden an anderer Stelle beschrieben.

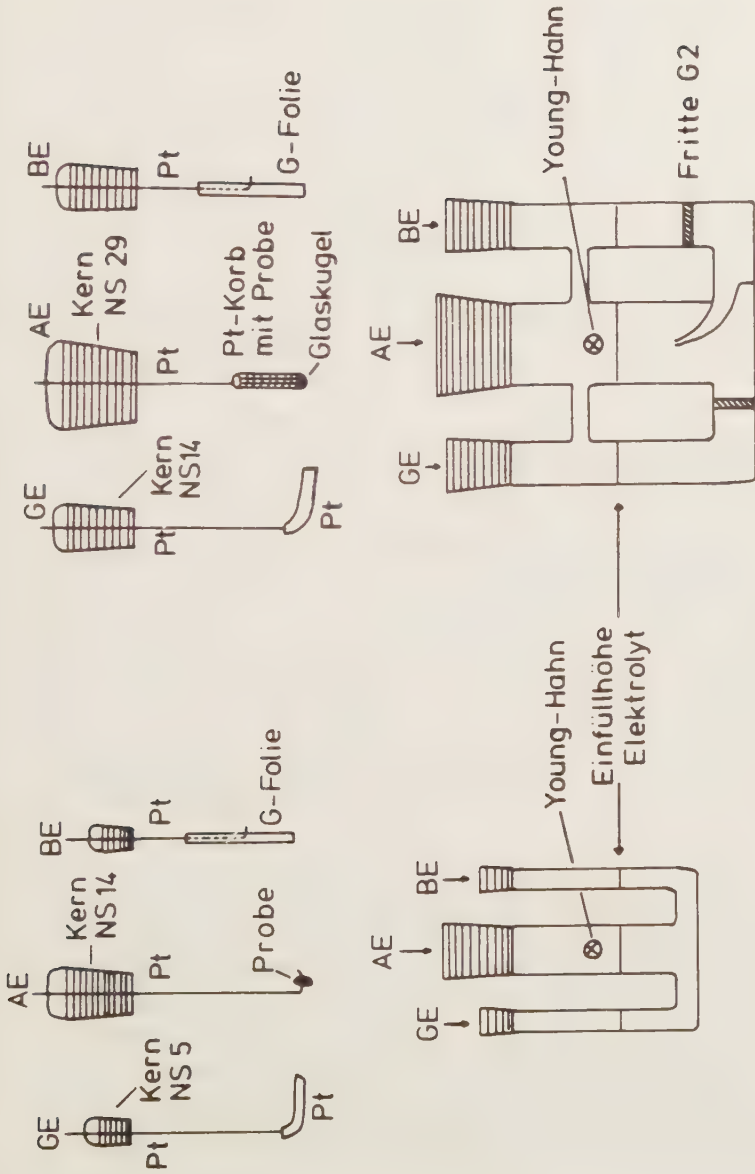
Als Bezugselektroden dienten Graphitfolien der Sigri-GmbH, Meitingen, mit den Bezeichnungen

Sigraflex Laminat F 35-10

und Sigraflex Laminat F 35-10, gereinigt bei 2500°C.

Beide Folien sind 0.35 mm dick. Die Raumdichte des nachgereinigten Materials beträgt ca. 1 g/cm^3 (24).

Die Reaktionen wurden in nachstehend gezeigten Elektrolysezellen durchgeführt. Die Durchführung der Elektrodenleitungen durch die Normschliffe wurden mit einem Zweikomponentenkleber (Devcon) abgedichtet.



Typ I (Fassungsvermögen: ca. 5 ml)

Typ II (Fassungsvermögen: ca. 25 ml)

Abb. 5 Verwendete Elektrolysezellen

Die Dilatometeruntersuchungen wurden am Zentralinstitut für Tieftemperaturforschung der Bayerischen Akademie der Wissenschaften, Garching, durchgeführt.

Zur Fluorid-Bestimmung stand eine Ionensensitive Elektrode EA 306-F der Fa. Metrohm AG, Schweiz, zur Verfügung; die Potentialbestimmung erfolgte mit einem Standard-pH-Meter PHM 62 der Fa. Radiometer, Copenhagen.

Massenspektrometer-Untersuchungen wurden an einem Quadrupol-Massenspektrometer vom Typ Q 7B der Fa. Vacuum Generators vorgenommen.

Röntgenographische Untersuchungen nach Debye-Scherrer wurden an einem Röntgengenerator PW 1120 der Fa. Philips durchgeführt.

Wellenlänge der verwendeten Strahlung: $\lambda_{\text{Cu K}\alpha} = 1.54178 \text{ \AA}$.

Es wurden fast ausschließlich Kameras mit Durchmesser 57.3 mm verwendet.

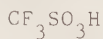
Bei gut geordneten Präparaten, bei denen auch Reflexe mit $2\theta > 90^\circ$ auftraten, konnte die Filmschrumpfung durch Straumanis-Aufnahmetechnik kontrolliert werden.

Die Filme wurden mit Hilfe eines Maßstabes, Teilung 0.25 mm, ausgewertet; somit können θ -Werte auf $\pm 0.05^\circ$ genau bestimmt werden.

Bei der Untersuchung von grobflockigen Graphiten und Graphitverbindungen tritt häufig ein Textureffekt in den Pulveraufnahmen auf. Die Plättchen legen sich bevorzugt parallel zur Wand des Markröhrchens, in der Mitte hingegen quer dazu. Das führt dazu, daß anstelle einer Beugungslinie zwei Linien beobachtet werden, deren Abstand ungefähr dem Durchmesser des Markröhrchens entspricht. Wenn ein solcher Effekt auftrat, wurde die Mitte der Aufspaltung zur Bestimmung der Reflexlage herangezogen.

A EINLAGERUNG VON PERFLUORALKANSULFONSÄUREN IN GRAPHIT

2. ELEKTROCHEMISCHE OXIDATION VON GRAPHIT IN GEGENWART VON



Trifluormethansulfonsäure ist das erste Glied der homologen Reihe der Perfluoralkansulfonsäuren. Die Einlagerung dieser Säure in Graphit gelang erstmals Horn (11) durch elektrochemische Oxidation von Graphit mit $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ als Elektrolyt; die Reaktionsführung war galvanostatisch.

Frühere Versuche zur Untersuchung der Einlagerungsreaktion von $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ in Graphit mit Hilfe der potentiodynamischen Methode mißlangen.

Durch die Konstruktion einer neuen Elektrolysezelle (Typ I), die die Verwendung sehr kleiner Mengen an Graphit erlaubte (1 - 5 mg), - hieraus resultieren bei Polarisationsgeschwindigkeiten von ca. 0.01 mV/s hinreichend kleine Stromstärken - gelang es, die früheren Probleme größtenteils zu lösen.

2.1 Ergebnisse bei potentiodynamischer Reaktionsführung

Hierbei wurden zuerst Versuche durchgeführt, bei denen der Graphit bis zur 1. Stufe oxidiert wurde, erkennbar an der stahlblauen Farbe des Produkts, identifiziert durch Röntgenaufnahmen. Aus den erhaltenen Diagrammen ergaben sich Hinweise auf den stufenweisen Ablauf der Einlagerungsreaktion, das Diagramm lieferte ein Gesamtbild der ablaufenden Elektrodenreaktionen.

Bei weiteren Versuchen wurde dann die Reaktion an signifikanten Punkten unterbrochen und die Proben anschließend röntgenographisch untersucht, woraus eine Zuordnung zu definier-

ten Stufen der Einlagerungsverbindung ermöglicht wurde.

Die folgende Abbildung ist charakteristisch für die erhaltenen Diagramme; die durch röntgenographische Untersuchungen gestützten Resultate werden anhand dieser Abbildung erläutert.

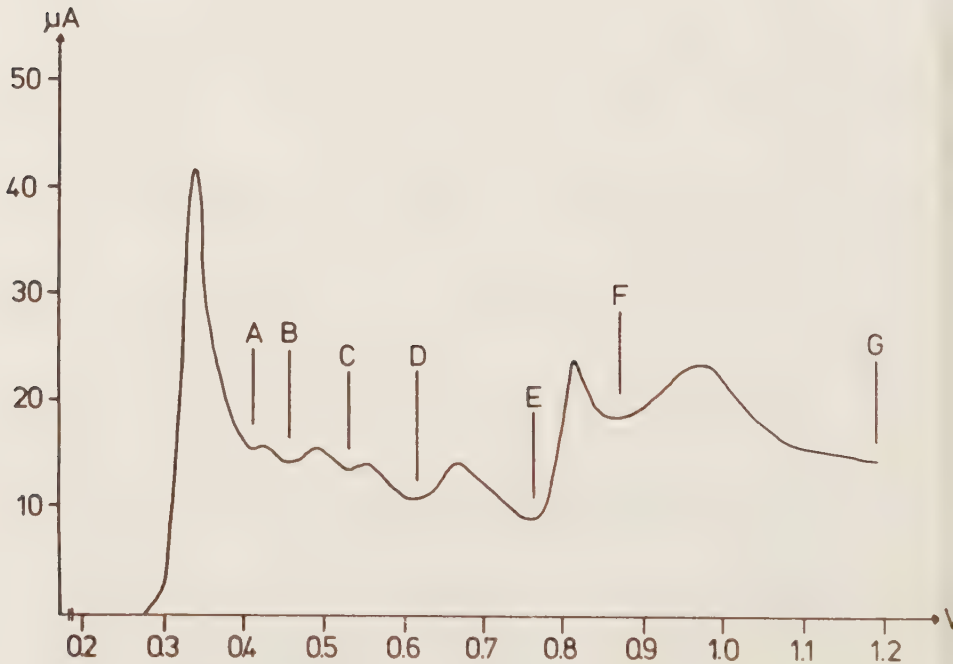


Abb. 6 "CV"-Diagramm^{*)} für die Oxidation von Graphit in CF_3SO_3H ;
Polarisationsgeschwindigkeit $v = 0.015 \text{ mV/s}$

^{*)} Im folgenden wird die Abkürzung "CV-" für die potentiodynamische Prozeßführung verwendet.

Tabelle 1 faßt die Daten der signifikanten Punkte A bis G aus Abbildung 6 zusammen; der mittlere Oxidationsgrad des Graphits ist dabei unter der Annahme berechnet, daß keine Nebenreaktionen ablaufen.

signifikanter Punkt	Potential [mV]	mittlerer Oxidationsgrad $\bar{n}$ in $C_n^{+} X^{-}$	beobachtete Schwankungen ^{*)}
A	413	145.7	151 - 141
B	460	113.4	118 - 110
C	530	85.0	87 - 83
D	620	70.4	72 - 69
E	775	53.7	54 - 53
F	870	41.6	42 - 41
G	1190	25.2	25.3 - 25
^{*)} Die Schwankungen sind sowohl durch Einwaagefehler als auch durch das Auflösungsvermögen des Integrators bedingt.			

Tab.1 Zusammenstellung wichtiger Daten aus Abbildung 6

Das gut strukturierte Diagramm erlaubt folgende Aussagen:

Am Punkt A ist die 5. Stufe vollendet; es ist schwierig, diesen Punkt genau zu fassen, da das Peakende nur sehr schwach angedeutet ist. Schon geringe Weiteroxidation führt aufgrund der geringen Probenmengen zur Ausbildung von Stufengemischen. Die Zuordnung zu einer 5. Stufe erfolgte aufgrund der röntgenographischen Untersuchung, die einen I_c -Wert von $21.63 \pm 0.08 \text{ \AA}$ ergab.

Punkt B entspricht der Vollendung der 4. Stufe,
 $I_c = 18.24 \pm 0.13 \text{ \AA}$.

Am Punkt C finden sich ausschließlich Reflexe der 3. Stufe mit $I_c = 14.81 \pm 0.02 \text{ \AA}$.

Zu diesen Ergebnissen ist folgendes anzumerken:

Die Linienschärfe der (001)-Reflexe nimmt von der 5. zur 3. Stufe deutlich zu. Bei den Röntgenaufnahmen der 5. und 4. Stufe finden sich zusätzliche Reflexe, die bezüglich der oben angegebenen Identitätsperioden nicht integral indiziert werden können; sie sind wahrscheinlich höheren Stufen zuzuordnen.

Nach der Vollendung der 3. Stufe komplizieren sich die Elektrodenvorgänge. Die Übergänge von der 3. zur 2. Stufe ($C \longrightarrow E$) und von der 2. zur 1. Stufe ($E \longrightarrow G$) laufen offensichtlich über definierte Zwischenverbindungen, Punkte D und F.

In Abbildung 7 sind die Ergebnisse der röntgenographischen Charakterisierung dieser Übergänge in Form eines Strichdiagramms dargestellt.

Da diese Darstellungsform in der vorliegenden Arbeit häufig verwendet wurde, wird an dieser Stelle kurz diskutiert, wie Meß- und Zeichenfehler die Lage der Reflexe auf dem "(001)-Stab" beeinflussen.

Wie bereits erwähnt, konnte der Beugungswinkel ϑ bei scharfen, starken Reflexen auf $\pm 0.05^\circ$ genau bestimmt werden, bei schwachen und/oder diffusen Reflexen betrug die Ablesegenauigkeit ca. $\pm 0.1^\circ$. Bei scharfen Reflexen konnten dadurch in diesen Abbildungen - auch bei kleinen Beugungswinkeln - die Reflexlagen auf mindestens $\pm 0.0015 \text{ \AA}^{-1}$ genau festgelegt werden, bei den anderen Reflexen auf mindestens $\pm 0.0025 \text{ \AA}^{-1}$ genau.

Bei allen derartigen Abbildungen wurde der Maßstab so gewählt, daß im Originalformat $0.1 \text{ \AA}^{-1}$ einer Länge von 40 mm entsprechen. Der durch Zeichengenauigkeit bedingte Fehler in der Reflexlage wurde mit ca. $\pm 0.75 \text{ mm}$ (im Original!) abgeschätzt; dies entspricht einem Fehler von ca. $\pm 0.002 \text{ \AA}^{-1}$.

Wegen dieser beiden Fehlereinflüsse ist es deshalb nicht möglich, allein anhand derartiger Abbildungen zu beurteilen, ob für eine bestimmte Einlagerungsverbindung die Reflexabfolge streng periodisch ist. Ebenso wenig darf - bei integralen Reflexlagen - aus dem Abstand zweier aufeinanderfolgender (001)-Reflexe der zugrunde liegende I_C -Wert berechnet werden.

Wegen der besseren Übersichtlichkeit wurden in allen derartigen Abbildungen die (hk0)-Reflexe der Einlagerungsverbindungen nicht miteingezeichnet, obwohl sie bei den Röntgenaufnahmen auftraten.

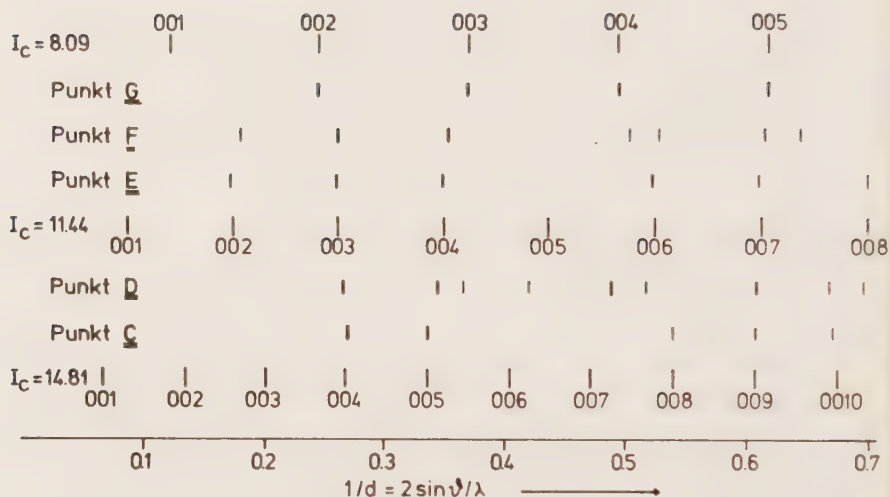


Abb. 7 Röntgenographische Charakterisierung des Überganges 3. $\longrightarrow$ 1. Stufe beim System $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}/\text{Graphit}$. Die relative Intensität der Reflexe ist durch drei verschiedene Strichstärken angedeutet. Verschiedene Stapelfolgen der Kohlenstoffschichten sind nicht berücksichtigt.

Man erkennt, daß an den Punkten C, E und G röntgenographisch einheitliche Produkte vorliegen; sie entsprechen der 3., 2. und 1. Stufe. An den Punkten D und F liegen, ganz im Gegensatz zu den Erwartungen, keine phasenreinen Präparate vor.

Vergleicht man den Oxidationsgrad des Graphits am Punkt D ($\text{C}_{70.4}^+$) mit dem, den Horn (11) für das Ende des Stufenüberganges von der 3. zur 2. Stufe ($\hat{=}$ Ende Potentialplateau)

während der galvanostatischen Oxidation von Madagaskar-Graphit in $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ fand (C_{73}^+), so muß man folgern, daß am Punkt D eine 2. Stufe vorliegt.

Zum gleichen Schluß gelangt man, wenn man die Oxidationsgrade während der galvanostatischen Oxidation von Graphit in H_2SO_4 heranzieht, wie sie beispielsweise von Ko (12) bestimmt wurden.

Die Ergebnisse der röntgenographischen Untersuchungen zeigen jedoch klar, daß am Punkt D kein Produkt mit einheitlicher Schichtaufweitung vorliegt, die Reflexe sind nicht integral. Aufgrund der beobachteten Reflexlagen läßt sich auch das Vorhandensein von Anteilen der 3. Stufe nicht sicher ausschließen.

Können diese Befunde mit den in der Literatur beschriebenen Phänomenen in Einklang gebracht werden?

Horn fand bei der galvanostatischen Oxidation von Graphit in $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ im Bereich der 2. Stufe einen zusätzlichen Potentialknick bei ca. C_{62}^+ . Auch bei der elektrochemischen Oxidation von Graphit in H_2SO_4 erhält man einen solchen Potentialknick bei ca. C_{55}^+ ; dies wird von allen Autoren als Hinweis gewertet, daß zwei 2. Stufen, 2a und 2b, existieren, die sich in ihrer Anionenpackungsdichte und in der Stapelfolge der Kohlenstoffebenen unterscheiden (13,29).

Man muß annehmen, daß auch beim System $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}/\text{Graphit}$ zwei solche Stufen existieren. Der Strompeak $\overline{\text{CD}}$ entspricht dann dem Übergang 3. Stufe $\longrightarrow$ Stufe 2a, der Peak $\overline{\text{DE}}$ dem des Übergangs 2a $\longrightarrow$ 2b.

Aufgrund der erhaltenen Diagramme muß man folgern, daß Phasen mit unterschiedlicher Anionenpackungsdichte auch im Bereich der 1. Stufe existieren. Übergang $\overline{\text{EF}}$ entspricht der Umwandlung der 2. Stufe in Stufe 1a, Übergang $\overline{\text{FG}}$ der von 1a in

1b. Die Existenz dieser Verbindungen wurde bisher in der Literatur nicht beschrieben.

In den Existenzbereichen reiner Stufen müssen neben der Erhöhung der Anionendichte und einer möglichen Änderung der Stapelfolge der Kohlenstoffebenen auch Unordnungs-Ordnungs-Übergänge in den eingelagerten Schichten berücksichtigt werden. Eine genaue Untersuchung der zuletzt genannten Phänomene wurde von Bouayad et al. (29) beim System $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{Graphit}$ durchgeführt:

Im Bereich der 2. Stufe (Oxidationsgrad des Graphits zwischen C_{58}^+ und C_{48}^+) sind die eingelagerten Säuremoleküle in Ketten angeordnet, wobei der Abstand benachbarter Ketten $4.04 \text{ \AA}$ beträgt. Die Strukturen dieser Ketten sind bezüglich der Struktur der Kohlenstoffschichten jedoch inkommensurabel.

Im Bereich der 1. Stufe (Oxidationsgrad C_{28}^+ bis C_{21}^+) liegen andere Verhältnisse vor. Bei einem Oxidationsgrad von C_{28}^+ besitzen die eingelagerten Schichten keine Ordnung. Bei C_{21}^+ hingegen kann die Struktur der Säuremoleküle mit der der kristallinen H_2SO_4 verglichen werden; die Teilgitter von H_2SO_4 und der Kohlenstoffschichten sind wiederum inkommensurabel.

Anmerkung

Vergleicht man bei den Systemen $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{Graphit}$ und $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}/\text{Graphit}$ die Ladungsumsätze der einzelnen Phasenumwandlungen miteinander, so fällt auf, daß beim erstgenannten System der Übergang $2a \longrightarrow 2b$ nur eine geringe weitere Aufladung erfordert, während bei $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}/\text{Graphit}$ dieser Übergang mit einem höheren Ladungsumsatz verbunden ist als die Phasenumwandlung $3. \text{ Stufe} \longrightarrow \text{Stufe } 2a$! Analoge Verhältnisse findet man beim

Übergang von der 2. zur 1. Stufe.

Diese widersprüchlichen Ergebnisse könnten folgende Ursachen haben:

Wie man im Cyklovoltogramm sieht, ist auch bei den Punkten, die das Vorliegen reiner Stufen anzeigen (Punkte A bis F), die Stromstärke relativ groß. Hieraus kann man folgern, daß sich mehrere Elektrodenprozesse überlagern. Die zu großen Ladungsumsätze der Übergänge $2a \rightarrow 2b$ und $1a \rightarrow 1b$ resultieren dann möglicherweise aus der Überlagerung folgender Vorgänge:

Übergang $\overline{DE}$: Umwandlung $2a \rightarrow 2b$ und
Umwandlung 3. Stufe $\rightarrow$ Stufe 2a

Übergang $\overline{FG}$: Umwandlung $1a \rightarrow 1b$ und
Umwandlung 2. Stufe $\rightarrow$ Stufe 1a

Für diese Vermutung spricht, daß an dne Punkten D und F noch Anteile der 3. bzw. 2. Stufe gefunden werden.

Auch nach der Verringerung der Polarisationsgeschwindigkeit auf 0.005 mV/s gelang es nicht, eine bessere Auflösung der Elektrodenvorgänge zu erhalten; auch bei den röntgenographischen Untersuchungen konnte keine "Qualitätsverbesserung" festgestellt werden.

2.1.1 Zusammenfassung

1. Es konnten die Einlagerungsverbindungen der 1. bis 5. Stufe röntgenographisch charakterisiert werden. Nachstehende Tabelle gibt eine Zusammenstellung der gefundenen Identitätsperioden. Die vollständigen Indizierungen der Aufnahmen finden sich im Anhang.

Stufe	Identitätsperiode $I_c [\text{\AA}]$
5	21.63 ± 0.08
4	18.24 ± 0.13
3	14.81 ± 0.02
2	11.44 ± 0.08
1	8.09 ± 0.02

$\left. \begin{array}{l} 11.47 \\ 8.039 \end{array} \right\}$

vgl.

(11)

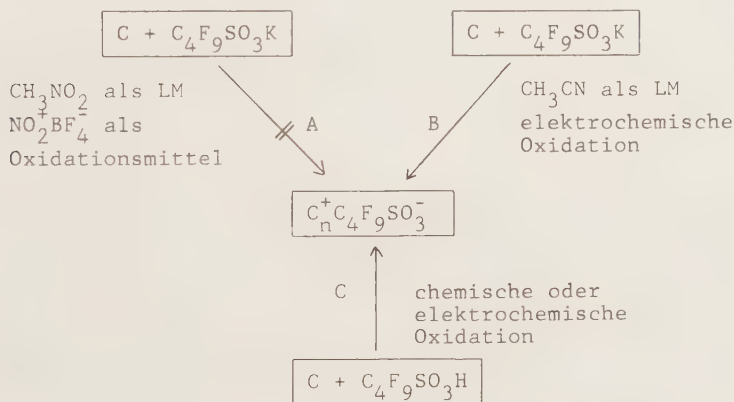
Tab.2 I_c -Werte der Einlagerungsverbindungen von $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ in Graphit.

Unterschiedliche Stapelungen der Kohlenstoffschichten sind dabei nicht berücksichtigt.

2. Es wurde gezeigt, daß die Übergänge von der 3. zur 2. Stufe und von der 2. zur 1. Stufe über Zwischenverbindungen ablaufen; eine eindeutige Charakterisierung dieser Verbindungen gelang nicht.

3. DAS SYSTEM $C_4F_9SO_3H$ /GRAPHIT

Um Einlagerungsverbindungen des $C_4F_9SO_3^-$ -Anions in Graphit zu erhalten, wurden drei verschiedene Reaktionswege eingeschlagen und auf ihre Wirksamkeit getestet; sie sind in folgendem Schema zusammengestellt.



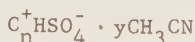
Schema 1

Die ersten - und bis heute gebräuchlichsten - Darstellungsmethoden für Graphitsalze führen über Weg C. Warum wurden überhaupt Weg A und B eingeschlagen?

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit sollten die Einlagerungsverbindungen mehrerer Glieder der Perfluoralkansulfonsäuren untersucht werden. Mit zunehmender Kettenlänge nimmt die Viskosität der Säure zu, ab einer Kettenlänge von 6 Kohlenstoffatomen sind die Säuren fest. Dies hat zur Folge, daß die Einlagerungsreaktion kinetisch stark gehemmt oder ganz unterdrückt wird. Dieses Problem kann auf zwei Arten gelöst werden:

- i) man arbeitet bei Temperaturen, bei denen die Säure flüssig ist; höhere Temperaturen fördern jedoch Zersetzungsreaktionen;
- ii) man löst die Säure in einem geeigneten, oxidationsstabilen Lösungsmittel.

Die zweite Lösung erscheint eleganter, sie hat jedoch einen gravierenden Nachteil. Wie Vorversuche am System $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{Graphit}/\text{CH}_3\text{CN}$ zeigten, kann bei langsamer galvanostatischer Oxidation die Bildung ternärer Phasen der allgemeinen Stöchiometrie

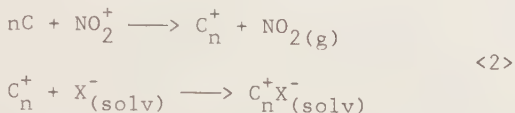


nicht sicher ausgeschlossen werden. So wurden bei zwei Versuchen Präparate mit deutlicher Blaufärbung erhalten - dies kann als Hinweis für die Bildung der 1. Stufe gewertet werden -, deren Röntgenaufnahmen annähernd integrale Reflexe mit Identitätsperioden von $I_c = 11.17 \pm 0.03 \text{ \AA}$ und $I_c = 11.18 \pm 0.05 \text{ \AA}$ zeigten. Diese Werte stimmen zwar ungefähr mit dem der Identitätsperiode der 2. Stufe der Graphit-Schwefelsäureverbindung überein ($11.39 - 11.35 \text{ \AA}$ (29), $11.33 \text{ \AA}$ (6,7)), doch sprechen die deutliche Blaufärbung und der Oxidationsgrad des Graphits von ca. C_{20}^+ gegen das Vorliegen einer 2. Stufe. Vielmehr muß angenommen werden, daß die größere Schichtaufweitung durch Solvation von HSO_4^- durch CH_3CN verursacht wird.

Ternäre Phasen erhält man auch, wenn man die Einlagerungsreaktion auf Weg A oder B durchführt (30,31,32; 16,17), weswegen die ersten Darstellungsversuche, ausgehend von $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3\text{K}$, auf diesen beiden Wegen erfolgten.

3.1 Chemische Oxidation von Graphit mit $\text{NO}_2^+\text{BF}_4^-$ in Gegenwart von $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3\text{K}^+$

Die Einlagerungsreaktion läßt sich gemäß Gleichung <2> formulieren:



In der Literatur (31,32) findet sich für die 1. Stufe ein n-Wert nahe 23, der gut mit dem von anderen Graphitsalzen in der 1. Stufe übereinstimmt.

Da das Nitrylsalz von $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3\text{H}$ nicht zur Verfügung stand, mußte die Einlagerung aus einer Lösung des Gemisches von NO_2BF_4 und $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3\text{K}$ in CH_3NO_2 erfolgen. Dieses Verfahren wird in der Literatur (32) zur Darstellung ternärer Einlagerungsverbindungen $\text{C}_n^+\text{X}^-\cdot y\text{CH}_3\text{NO}_2$ beschrieben, wenn das Nitrylsalz des Anions X^- nicht zugänglich ist.

Dazu wurden in einem Schlenkgefäß jeweils ca. 30 mg ($\approx 5 \cdot 10^{-3}$ mol) Madagaskar-Graphit (eingefüllt in einen Platinkorb, vgl. Abb.5b), NO_2BF_4 im ca. 1.5-fachen Überschuß (bezogen auf C_{23}^+ als oxidierte Species) und $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3\text{K}$ im 5-fachen Überschuß der stöchiometrischen Menge im Hochvakuum ca. 1 h unter leichtem Erwärmen entgast. Anschließend wurde mit getrocknetem Stickstoff "belüftet" und im Stickstoffstrom ca. 15 ml frisch destilliertes CH_3NO_2 eingefüllt. Daraus ergaben sich folgende Konzentrationen der eingesetzten Salze:

$$\text{NO}_2\text{BF}_4 : 1 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$$

$$\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3\text{K} : 3.5 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$$

Die Reaktionsdauer betrug 1 Woche; danach wurde der Graphit in einer Schlenkfritte unter Argon als Schutzgas abfiltriert. Von einem Teil der Substanz wurde eine Röntgenaufnahme angefertigt, der andere Teil wurde zur Bestimmung des Fluorgehaltes herangezogen.

Chenite und Billaud (32) untersuchten die analoge Reaktion am System Graphit/ $\text{NO}_2\text{BF}_4/\text{LiAsF}_6$. Sie fanden, daß nach einer Reaktionszeit von "mehreren Tagen" sich eine 1. Stufe der Einlagerungsverbindung mit AsF_6^- gebildet hatte, nachgewiesen durch Röntgenstrukturuntersuchungen, Gewichtszunahme, Dilatometeruntersuchungen und Elementaranalysen; Angaben über die Reaktionsbedingungen, insbesondere über die Konzentrationsverhältnisse der Salze, wurden leider nicht aufgeführt.

An anderer Stelle (31) finden sich für die Einlagerung von BF_4^- , SbF_6^- und PF_6^- aus einer Lösung ihrer Nitrylsalze in CH_3NO_2 folgende Angaben:

In "verdünnten" (?) Lösungen dauert die Umwandlung höherer Stufen ($n \approx 10$) in niedrigere Stufen der Einlagerungsverbindung ($n = 1, 2$) mehrere Wochen; die Reaktionen wurden dabei bei Raumtemperatur durchgeführt. Genauere Angaben über die Konzentration der Salze wurden auch hier nicht gegeben.

Berücksichtigt man diese Ergebnisse, so sollten sich nach einer Reaktionszeit von einer Woche schon deutliche Hinweise auf eine erfolgte Einlagerung ergeben.

Die angefertigten Röntgenaufnahmen zeigten in allen Fällen Reflexe von unverändertem Graphit, wobei auch die (hkl)-Reflexe scharf ausgeprägt waren. Daneben traten noch schwache, aber sehr scharfe, zusätzliche Reflexe auf, die $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3\text{K}$ zugeordnet werden konnten.

Die durchgeführten Fluorid-Analysen bestätigten diese Ergebnisse. Bei einer Einlagerung von BF_4^- allein läge ungefähr

eine 12. Stufe vor, bei einer Einlagerung von $C_4F_9SO_3^-$ allein ungefähr eine 21. Stufe. Hieraus muß man folgern, daß praktisch keine Einlagerung erfolgt ist.

Weg A erbrachte nicht die gewünschten Resultate. Ursache dürfte hauptsächlich die geringe Löslichkeit von $C_4F_9SO_3K$ in Nitromethan gewesen sein. Dafür spricht auch die Tatsache, daß selbst nach Reaktionszeiten von mehreren Wochen kein Hinweis auf eine erfolgte Einlagerung gefunden wurde.

3.2 Elektrochemische Oxidationsreaktionen in Lösungen von $C_4F_9SO_3K$ in Acetonitril

Vielversprechender erschien Weg B. Dieser Weg führt, wie Arbeiten von Besenhard und Fritz (16,17) zeigten, ebenfalls zu solvatisierten Graphitsalzen.

Diese Versuche wurden in Elektrolysezellen vom Typ II (siehe Abb.5b) durchgeführt. Die Reaktionsführung erfolgte galvanostatisch und potentiodynamisch.

3.2.1 Experimentelles

Im Einzelnen wurden die Versuche wie folgt durchgeführt: Etwa 30 mg Graphit wurden auf ± 0.1 mg genau gewogen und in das Platinkörbchen der Arbeitselektrode gebracht. Mit einem Glasstab wurden die Graphitplättchen parallel zur Bodenfläche angeordnet, so daß ein möglichst hoher Anteil der Teilchen mit ihren Prismenflächen, d.h., in Richtung ihrer maximalen Leitfähigkeit, am Platinnetz kontaktiert war. Die Elektrolysezelle wurde am Hochvakuum bei ca. 60 - 80°C 1-2 h

ausgeheizt und anschließend im Argonstrom mit 25 ml trockenem CH_3CN gefüllt. Etwa 350 mg $\text{C}_6\text{F}_9\text{SO}_3\text{K}$ (umkristallisiert aus Aceton und getrocknet bei 80°C im Hochvakuum) wurden anschließend im Lösungsmittel gelöst.

Zur Anfertigung von Röntgenaufnahmen wurden die dargestellten Verbindungen nach Versuchsende kurz in CH_3CN getaucht, um anhaftende Elektrolytlösung zu entfernen, und dann im Argonstrom in nachstehend gezeigtes Gefäß überführt.

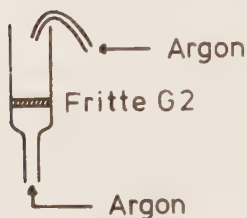


Abb.8 Gefäß zur Präparation von Röntgenkapillaren

Nachdem das Lösungsmittel verdunstet war, wurde am trichterförmigen Ende einer zuvor mit Argon gespülten Röntgenkapillare (ϕ 0.7 mm) etwas Substanz aufgenommen. Das Untersuchungsmaterial wurde mittels dünner Glasfäden in der Kapillare verdichtet; bei dieser Prozedur war zu beachten, daß das offene Ende der Kapillare immer am oberen Gefäßrand im Argonstrom verblieb. Anschließend wurde die Kapillare abgeschmolzen und in der Kamera justiert.

Fluoranalysen wurden wie folgt durchgeführt:

Nach der Elektrolyse wurde die Verbindung in einer Schlenkfritte mit CH_3CN von der Elektrolytlösung freigewaschen. Im Argonstrom wurde die Verbindung getrocknet und anschließend mit Na_2O_2 gemäß der von Pentenrieder (33) ausgearbeiteten Vorschrift aufgeschlossen. Fluorid wurde mit einer

ionensensitiven Elektrode gemäß der Aufstockmethode (33,34) bestimmt.

3.2.2 Röntgenographische Untersuchungen

Da die während der elektrochemischen Oxidation aufgezeichneten Diagramme keine Aussagemöglichkeit über die ablaufenden Einlagerungsvorgänge erlauben^{*)}, kann eine Interpretation der Ergebnisse nur aufgrund der Röntgenstrukturanalyse erfolgen.

Die Röntgenaufnahmen zeigten, daß $C_4F_9SO_3^-$ in Graphit eingelagert wurde; dies war in allen Fällen auch an den deutlich gequollenen Proben erkennbar.

Bei allen Aufnahmen waren die (001)-Reflexe leicht verbreitert.

Die nachfolgende Abbildung faßt die Ergebnisse dieser Untersuchungen zusammen.

*) Die Diagramme sind unstrukturiert, d.h., sie zeigen keine charakteristischen Knick- oder Wendepunkte bzw. sind nicht in einzelne Strompeaks aufgelöst.

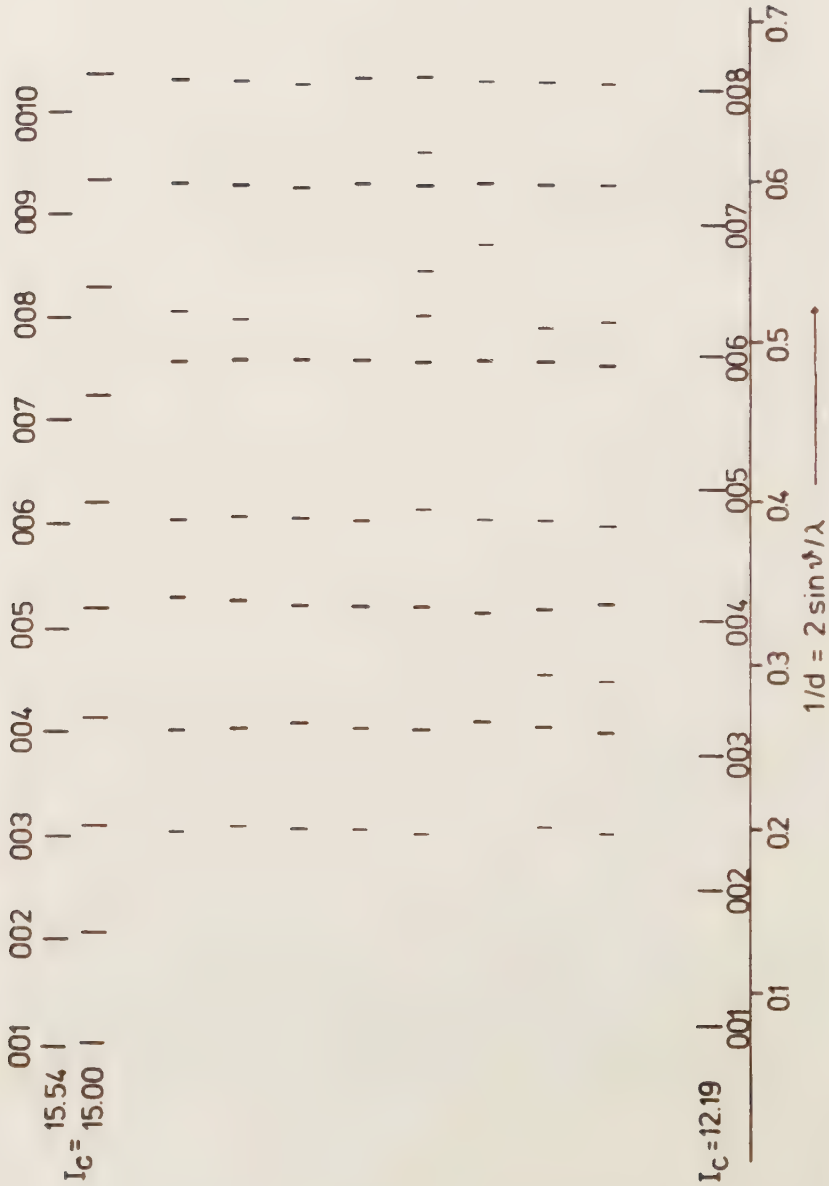


Abb. 9 Stabdiagramm der (001)-Reflexe von Graphiteinlagerungsverbindungen mit $C_4F_5SO_3^-$; relative Intensitäten sind durch die verschiedenen Strichstärken angedeutet.

Bei allen Versuchen ist das erhaltene Beugungsmuster fast identisch. Die Abbildung zeigt jedoch ganz klar, daß es sich bei den dargestellten Verbindungen nicht um Präparate mit einheitlicher Schichtaufweitung handelt, die Reflexe können nicht integral indiziert werden. Nach den Ausführungen in Abschnitt 1.3 besitzen die dargestellten Verbindungen Stapelfehler. Es ist deshalb schwierig, aus den röntgenographischen Untersuchungen Rückschlüsse auf die Struktur der eingelagerten Schichten zu ziehen. Eine Interpretationshilfe ermöglicht die folgende Betrachtung.

Es ist vom System Montmorillonit/n-Alkylammonium-Ionen bekannt, daß sich die organischen Kationen nicht flach, sondern mehr oder weniger geneigt zwischen die Silikatschichten einlagern (35); die Größe des Neigungswinkels hängt dabei sowohl von der Schichtladung als auch von der Länge der Alkylkette ab. Die gemessenen Schichtaufweitungen lassen sich zwangslos mit *anti-* und *gauche-* Konformationen der Alkylketten interpretieren, wobei eine monomolekulare Anordnung der Ketten zwischen den Schichten angenommen wird.

Überträgt man diese Ergebnisse auf das System $C_4F_9SO_3^-K^+ / CH_3CN/Graphit$, so ergeben sich die in nachstehender Abbildung gezeigten Strukturmerkmale.

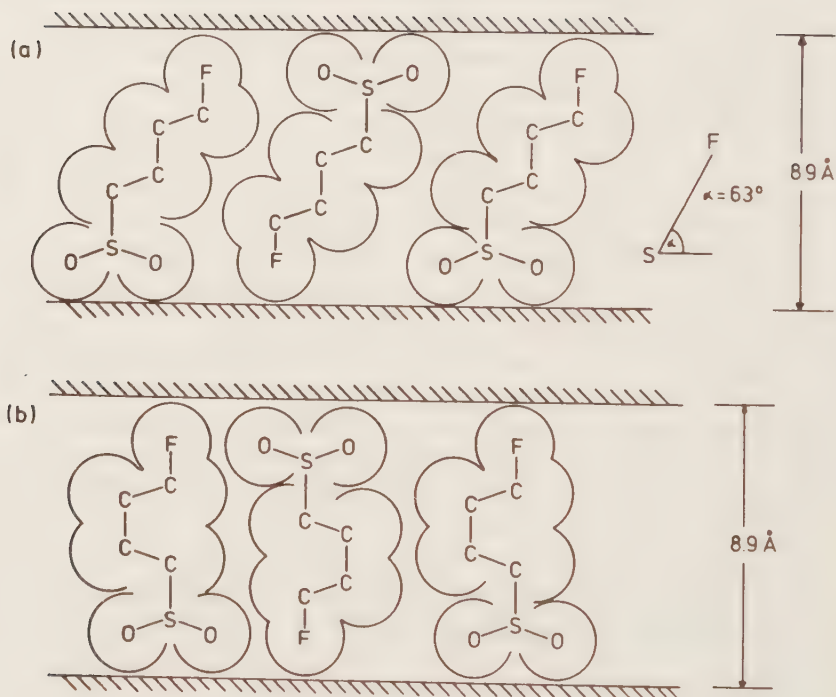


Abb.10 Strukturmerkmale einer monomolekularen Anordnung von $C_4F_9SO_3^-$ -Anionen zwischen Kohlenstoffschichten

- a) anti-(periplanare)-Konformation
- b) syn-periplanare ("eclipsed")-Konformation; diese Anordnung ist energetisch ungünstiger als die syn-clinale ("staggered")-Konformation, auch gauche-Konformation genannt, bei der die Ketten abwechselnd um einen bestimmten Winkel φ aus der Zeichenebene herausragen bzw. in sie hineinragen (dies führt zur Helixbildung bei langen Ketten)

Im Falle der anti- Konformation beträgt die van-der-Waals-Wirkungslänge von $C_4F_9SO_3^-$ 8.89 Å, im Fall der gauche-Konformation (mit $\varphi = 60^\circ$) 8.78 Å.

Zur Berechnung wurden folgende Werte herangezogen:

Bindungslängen: S—O 1.46 Å (36)
C—S 1.83 Å (37,38)
C—C 1.54 Å (37)
C—F 1.33 Å (37,38)

van-der-Waals-Radius O, F: 1.34 Å.

Daraus ergeben sich folgende I_c -Werte für die einzelnen Stufen:

	Konformation anti I_c [Å]		Konformation gauche I_c [Å]
1. Stufe	12.24 Å —>	12.19 Å	<— 12.13 Å
2. Stufe	15.59 Å —>	15.54 Å	<— 15.48 Å
3. Stufe	18.94 Å		18.33 Å
4. Stufe	22.29 Å		22.18 Å

Tab.3 erwartete Identitätsperioden verschiedener Stufen bei monomolekularer Anordnung von $C_4F_9SO_3^-$

In Abbildung 9 sind die (001)-Reflexlagen für die 1. Stufe ($I_c = 12.19$) und für die 2. Stufe ($I_c = 15.54$) mitaufgetragen.

Vergleicht man diese Reflexlagen mit den beobachteten, so kann man keine befriedigende Übereinstimmung erkennen. Allerdings weichen alle Reflexe bezüglich der Identitätsperiode $I_c = 15.54 \text{ \AA}$ charakteristisch in Richtung kleinerer I_c -Werte ab. Im folgenden wird gezeigt, daß eine Verfeinerung der oben vorgeschlagenen Struktur zu einer deutlich besseren Anpassung der berechneten Reflexlagen an die gefundenen führt.

Beim Übergang von der 2. zur 1. Stufe verdoppelt sich die Ladung der Kohlenstoffschichten. Dies könnte zur Folge haben, daß sich die Neigungswinkel der Alkylketten bezüglich der Kohlenstoffebenen in der 1. und 2. Stufe unterscheiden; dieser mögliche Unterschied ist in dem einfachen Strukturmodell nicht berücksichtigt.

Betrachtet man den Reflex bei $1/d \approx 0.6 \text{ \AA}^{-1}$, so entspricht dieser ungefähr dem (009)-Reflex einer Phase mit $I_c \approx 15 \text{ \AA}$. Dies könnte die Identitätsperiode einer 2. Stufe mit verändertem Neigungswinkel sein. Die Reflexlagen der (001)-Serie dieser Phase sind ebenfalls in Abbildung 9 mitaufgeführt^{*)}.

Es sei hier ausdrücklich daran erinnert, daß die beobachteten Reflexe nicht integral indiziert werden konnten. Die in Abbildung 10 und 11 vorgestellten Strukturmodelle können deshalb lediglich als Anhaltspunkt für die tatsächliche Struktur dienen.

*) Hieraus ergibt sich der Neigungswinkel zwischen Alkylkette und Kohlenstoffschicht zu $\alpha = 53^\circ$.

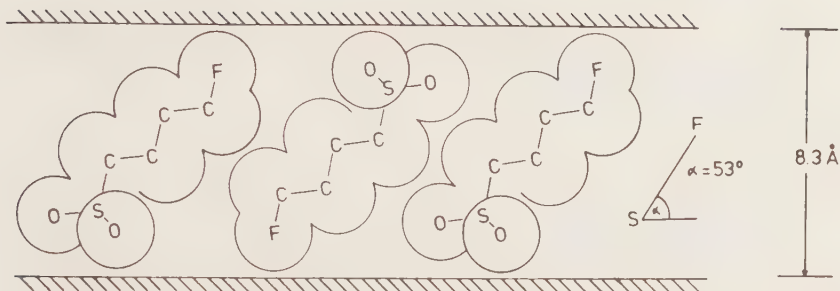


Abb.11 Vorgeschlagenes Strukturmodell für die 2. Stufe der Einlagerungsverbindungen $C_n^+C_4F_9SO_3^- \cdot yCH_3CN$

3.2.3 Massenspektroskopie und Fluoranalysen

Einige der dargestellten Verbindungen wurden nach einer temperaturprogrammierten Desorption massenspektroskopisch untersucht. Ziel dieser Untersuchungen war die Klärung der Frage, ob das Lösungsmittel CH_3CN miteingelagert wurde.

Die Einlagerungsverbindungen wurden mit einer konstanten Heizrate ($10^\circ C/min$) aufgeheizt; in Abständen von etwa $20^\circ C$ wurde ein Massenspektrogramm im Bereich der Massen 1 - 48 aufgezeichnet.

Der Graphit war nach den Experimenten stark aufgebläht, die plättchenförmige Struktur nicht mehr erkennbar.

Trägt man die relative Peakhöhe (bezogen auf den Anteil der Masse 18 $\hat{=}$ 100%, H_2O im Restgas) der Massen 19 ($\hat{=}$ F) und 41 ($\hat{=}$ CH_3CN) auf, erkennt man, daß bei Beginn der Auslagerung von $C_4F_9SO_3^-$ auch die Masse 41 noch ein kleines Maximum aufweist; dies kann als Hinweis dienen, daß CH_3CN miteingelagert wurde.

Es muß kritisch angemerkt werden, daß die durchgeführten wenigen Versuche diesen Sachverhalt nicht sicher erscheinen lassen. Da das Massenspektrometer wegen technischer Probleme nicht weiter zur Verfügung stand, konnten keine Experimente mehr durchgeführt werden.

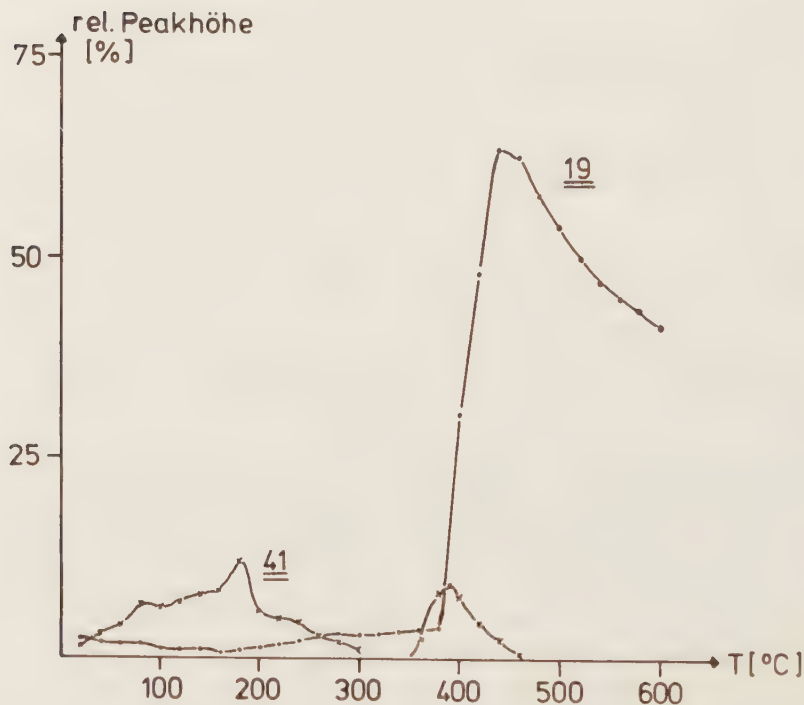
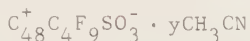


Abb.12 Thermisches Desorptionsspektrum von
 $C_n^+C_4F_9SO_3^- \cdot yCH_3CN$

Die durchgeführten Fluoranalysen zeigten, daß in allen Fällen eine Verbindung mit der ungefähren Stöchiometrie



dargestellt wurde. Dies unterstützt die Annahme, daß es sich überwiegend um die 2. Stufe der Einlagerungsverbindung handelte.

Wenn man annimmt, daß die eingelagerten Anionen und Lösungsmittelmoleküle zusammen eine möglichst dichte Packung bilden, kann man die Anzahl der pro Anion miteingelagerten Lösungsmittelmoleküle abschätzen. Die für jede Einheit aus $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3^- \cdot y\text{CH}_3\text{CN}$ zur Verfügung stehende Fläche kann aus dem Oxidationsgrad des Graphits berechnet werden. Bei bekannter Schichtaufweitung läßt sich daraus leicht das Volumen der eingelagerten Schicht ermitteln. Unter der Voraussetzung, daß die Dichte der eingelagerten Anionen gleich groß ist wie die der freien Säure und daß die Dichte der eingelagerten Lösungsmittelmoleküle ebenfalls gleich groß ist wie die der freien Substanz, kann y berechnet werden. Da die gemachten Voraussetzungen nicht exakt erfüllt sind, liefert die Rechnung nur einen angenäherten Wert.

Es werden folgende Werte verwendet:

Oxidationsgrad Graphit C_{48}^+ 2. Stufe!

Schichtaufweitung : 8.3 Å

Dichte $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3\text{H}$ (HX): 1.81 g/cm³

Dichte CH_3CN (LM) : 0.786 g/cm³ (37)

N_A : $6.023 \cdot 10^{23} \text{ Mol}^{-1}$

Das den eingelagerten Schichten zur Verfügung stehende Gesamtvolumen V_G errechnet sich zu

$$\begin{aligned} V_G &= \text{Äquivalentfläche} \cdot \text{Schichtaufweitung} \\ &= 62.88 \text{ \AA}^2 \cdot 8.3 \text{ \AA} \\ &= \underline{521.9 \text{ \AA}^3} \end{aligned}$$

Die eingelagerten Anionen nehmen das Volumen V_A ein

$$\begin{aligned} V_A &= \frac{\text{Anionenzahl (pro Äquivalentfläche)} \cdot \text{Molekulargewicht}_{\text{HX}}}{N_A \cdot \text{Dichte}_{\text{HX}}} \\ &= \underline{274.4 \text{ \AA}^3} \end{aligned}$$

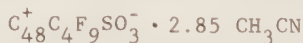
Den Lösungsmittelmolekülen steht das Volumen V_L zur Verfügung

$$\begin{aligned} V_L &= V_G - V_A \\ &= \underline{247.5 \text{ \AA}^3} \end{aligned}$$

Aus der Kenntnis von V_L läßt sich die Anzahl y der miteingelagerten Lösungsmittelmoleküle berechnen

$$\begin{aligned} y &= \frac{V_L \cdot \text{Dichte}_{\text{LM}} \cdot N_A}{\text{Molekulargewicht}_{\text{LM}}} \\ &= \underline{2.85} \end{aligned}$$

Die Stöchiometrie der 2. Stufe wäre demnach als



zu formulieren.

3.2.4 Zusammenfassende Diskussion

Die elektrochemische Oxidation von Graphit in Gegenwart von $C_4F_9SO_3K/CH_3CN$ führt zu einer stark fehlgeordneten Einlagerungsverbindung der 2. Stufe. Die nicht integralen Röntgenreflexe weisen darauf hin, daß eine unregelmäßige Verteilung von Bereichen mit unterschiedlichen Identitätsperioden vorliegt. Folgende Möglichkeiten müssen in Betracht gezogen werden:

- i) Konformationsänderungen zwischen anti- und gauche-Anordnung der Alkylketten führen zu geringfügig verschiedenen Schichtaufweitungen;
- ii) die Neigungswinkel der Alkylketten können sich in Abhängigkeit von der Ladungsdichte in den Kohlenstoffebenen verändern;
- iii) es können Gemische verschiedener Stufen vorliegen.

Anmerkung

Die Ladungsdichten der Kohlenstoffebenen in der 3. und 2. Stufe sind unter der Voraussetzung konstanter Anionenpackungsdichte identisch, während in der 1. Stufe die Ladungsdichte doppelt so groß ist.

Da es trotz intensiver Bemühungen nicht gelungen ist, die reine 3. oder 1. Stufe darzustellen, konnte nicht überprüft werden, ob beim System $C_4F_9SO_3^-$ /Graphit - in Analogie zum System n-Alkylammonium-Ionen/Montmorillonit - die Neigungswinkel der Alkylketten der eingelagerten Anionen von der Ladungsdichte der Kohlenstoffschichten abhängen.

3.3 Elektrochemische Oxidation von Graphit mit $C_4F_9SO_3H$ als

Elektrolyt

Da die bisher beschriebenen Wege nicht den erhofften Erfolg hatten - keine Einlagerung bis zur reinen 1. Stufe -, wurde als nächster Weg die konventionelle Darstellungsmethode für Graphitsalze gewählt, nämlich die direkte Umsetzung der Säure mit Graphit bei Anwesenheit eines geeigneten Oxidationsmittels.

Um festzustellen, ob prinzipiell eine Darstellung auf diesem Weg möglich ist, wurden zwei "Handversuche" unternommen. Zum einen wurde in einem Kontrollversuch CF_3SO_3H mit Graphit und $K_2Cr_2O_7$ umgesetzt; da von dieser Säure Einlagerungsverbindungen der 1. Stufe bekannt sind, sollte auch mit dieser Methode die entsprechende 1. Stufe entstehen. Analog dazu wurde ein Versuch mit $C_4F_9SO_3H$ durchgeführt.

Ansatzgrößen:

	CF_3SO_3H	$C_4F_9SO_3H$
C_{Graphit}	320.3 mg	294.0 mg
$K_2Cr_2O_7$	64.04 mg	58.8 mg
Säure HX	4 ml	5 ml

Im Falle von CF_3SO_3H erhielt man binnen 15 min eine homogene Blaufärbung des Produkts, röntgenographisch ergab sich eine 1. Stufe mit $I_c = 8.11 \pm 0.04 \text{ \AA}$ (vgl.: Horn (11) $I_c = 8.04 \text{ \AA}$).

Bei $C_4F_9SO_3H$ erhielt man binnen eines Tages ein blaugefärbtes Produkt; dies war ein erster Hinweis, daß die Einlagerung kinetisch stark gehemmt ist. Röntgenographische Untersuchungen ergaben eine fast homogene 1. Stufe, zusätzliche Reflexe höherer Stufen lieferten einen weiteren Hinweis für die sehr langsame Einlagerungsreaktion.

Das positive Ergebnis dieses Versuches zeigte, daß Graphit in Gegenwart von $C_4F_9SO_3H$ bis zur 1. Stufe oxidiert werden konnte.

Bei der chemischen Oxidation können die Übergänge zwischen einzelnen Stufen der Einlagerungsverbindung nur unzureichend verfolgt werden.

Ganz im Gegensatz dazu widerspiegeln die bei elektrochemischer Reaktionsführung mitaufgezeichneten Diagramme ein sehr genaues Bild der ablaufenden Vorgänge.

Deshalb wurde im folgenden nur noch die elektrochemische Prozeßführung angewandt.

3.3.1 Überblick und Experimentelles

Es wurden folgende Untersuchungen durchgeführt:

Madagaskar-Flocke, HOPG: 1. galvanostatische und potentiodynamische Prozeßführung
(Oxidation und Reduktion)

2. wie 1., aber bei verschiedenen Temperaturen

HOPG: Dilatometeruntersuchungen

Verschiedene Graphite: galvanostatische und potentiodynamische Reaktionsführung:

- Abhängigkeit vom Ordnungsgrad
- Temperaturabhängigkeit

Diese Reaktionen wurden in Zellen vom Typ I (siehe Abbildung 5a) durchgeführt.

Eine Abhängigkeit des Aussehens der Diagramme und der Potentialwerte von den verwendeten Bezugselektroden konnte nicht festgestellt werden.

Allgemeine Versuchsvorschrift

Die Elektrolysezelle wird mit Schutzgas (Argon, auch N_2 ist möglich) gespült. Dann werden ca. 4 - 5 ml $C_4F_9SO_3H$ unter Schutzgas mittels Kolbenhubpipette eingefüllt.

Die Graphitstückchen werden mittels einer Nadel in der Mitte durchbohrt und auf ± 0.01 mg genau gewogen; nun kann die Graphitprobe auf die Arbeitselektrode gesteckt werden.

Nachdem die drei Elektroden (AE, GE, BE) in die Zelle eingebracht sind, werden die elektrischen Kontakte geschlossen und der Versuch durchgeführt.

Zur Präparation von Röntgenkapillaren wird die Probe nach Versuchsende in das in Abbildung 8 gezeigte Gefäß überführt; die Röntgenkapillaren (ϕ 0.7 mm) werden vor Einbringen der Probe mit Argon gespült.

Diese Technik gestattet ein Füllen der Kapillaren, ohne daß Zersetzungsreaktionen stattfinden; dies konnte durch Kontrollversuche am sehr empfindlichen System der Graphit/Kalium-Einlagerungsverbindungen nachgewiesen werden.

Fluoranalysen werden wie folgt durchgeführt:

Die Einlagerungsverbindungen werden ca. 24 h in sirupöse Phosphorsäure (ca. 97 - 98%) getaucht, um anhaftende Elektrolytlösung zu entfernen^{*)} (röntgenographisch sind die Proben vor und nach dieser Waschprozedur völlig identisch). Anschließend werden die Proben nach der von Pentenrieder (33) ausgearbeiteten Vorschrift aufgeschlossen. Die Fluoridbestimmung mittels ionensensitiver Elektrode geschieht nach der Aufstocktechnik (33,34).

^{*)} Dieses Verfahren wurde von Rüdorff und Hofmann (6) beschrieben.

3.3.2 Galvanostatische Reaktionsführung

Die lange Reaktionszeit bei der chemischen Oxidation ließ darauf schließen, daß die Einlagerung von $C_4F_9SO_3H$ in Graphit relativ langsam abläuft. Die ersten galvanostatischen Experimente bestätigten dies: bei Graphiteinwaagen von ca. 30 mg und Stromstärken von 0.5 mA - Horn (11) erhielt unter diesen Bedingungen beim System CF_3SO_3H /Graphit relativ gut ausgeprägte Diagramme - erhielt man völlig unstrukturierte Diagramme. Die deutliche Quellung der Probe ließ auf einen Einlagevorgang schließen, röntgenographisch ließen sich Gemische verschiedener Stufen ($n = 1 - 3,4$) nachweisen.

Um aussagefähige Diagramme zu erhalten, mußte deshalb die Stromstärke deutlich verringert werden und gleichzeitig auch, um vernünftige Reaktionszeiten zu gewährleisten, die Einwaage an Graphit. Deshalb wurden bei allen folgenden Versuchen nur 1 - 4 Stückchen Graphit (Madagaskar oder HOPG, Einwaage 1 - 10 mg, Stromstärken 2 - 20 μA) auf die oben beschriebene Weise elektrolytisiert.

Die nachstehende Abbildung zeigt zwei für Madagaskar-Flocke und HOPG erhaltene Diagramme. Die Diagramme waren bezüglich ihres Aussehens sehr gut reproduzierbar. Schwankungen traten auf

- für die Potentialwerte (Ordinate);
diese sind abhängig vom Abstand zwischen Arbeits- und Bezugselektrode, von der Häufigkeit der Vorbenutzung der mehrmals eingesetzten Bezugselektrode und vom verwendeten Graphitmaterial

und

- für die Ladungsäquivalente signifikanter Punkte (Abszisse);
diese sind von Einwaagefehlern abhängig, können deshalb durch mehrmalige Wiederholung der Versuche ausgemittelt werden.

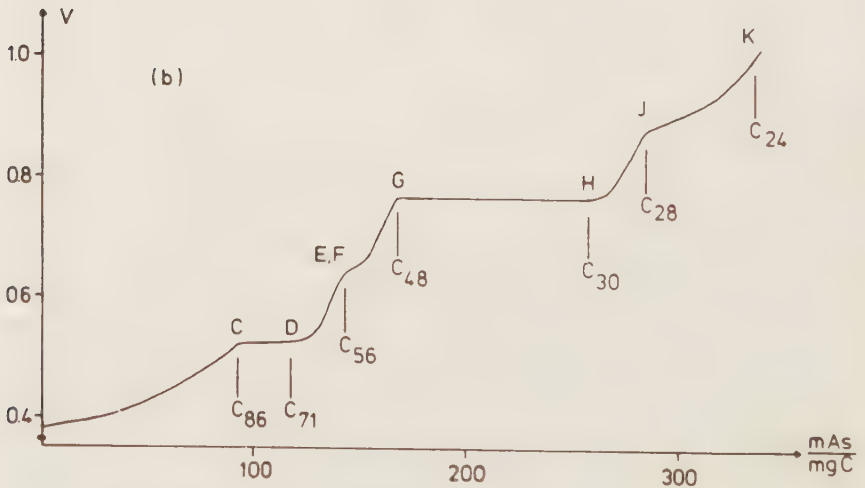
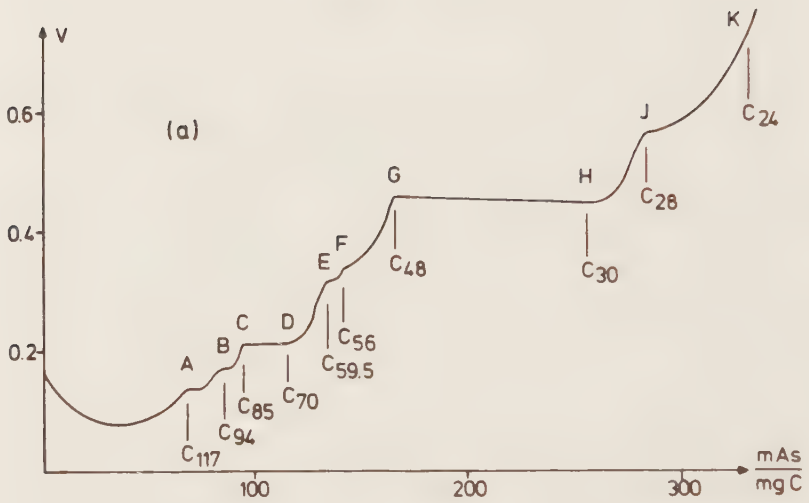


Abb.13 Diagramm für die galvanostatische Oxidation von Graphit in $C_4F_9SO_3H$

a) Madagaskar-Flocke

b) HOPG

Beide Diagramme zeigen einen fast identischen Kurvenverlauf. Das Diagramm von HOPG ist etwas weniger ausgeprägt, vor allem bei niedrigeren Oxidationsgraden des Graphits. Grund dafür ist die ca. doppelte Stromstärke beim Versuch mit HOPG; es gelang trotz intensiver Bemühungen nicht, so schmale Stückchen vom HOPG abzuschneiden, daß man mit Stromstärken arbeiten konnte, die denen der Oxidation von Madagaskar-Graphit vergleichbar waren.

Die erhaltenen Resultate werden anhand des Diagramms der Oxidation von Madagaskar-Flocke erklärt; sie sind, wenn nicht ausdrücklich vermerkt, ohne Einschränkung auf das System $C_4F_9SO_3H/HOPG$ übertragbar.

Punkt G entspricht erfahrungsgemäß dem Beginn der Bildung der 1. Stufe. In der stöchiometrischen Zusammensetzung $C_n^+C_4F_9SO_3^- \cdot yC_4F_9SO_3H$ traten an diesem Punkt Schwankungen von n zwischen 45 und 55 auf, der Mittelwert für n ergab sich zu $x = 48.1$. Diese Schwankungen sind mit ziemlicher Sicherheit hauptsächlich auf Einwaagefehler zurückzuführen, da bei den verwendeten kleinen Einwaagen die Menge an Graphit nicht hinreichend genau bestimmt werden konnte. Es sei jedoch kritisch angemerkt, daß die Abfolge der Oxidationsgrade des Graphits nach dem Stufenmodell, nämlich $C_{24.s}^+$ (s $\hat{=}$ Stufennummer), insbesondere für höhere Stufen nicht erfüllt ist (vgl. z.B. (11,13)), so daß die Zuordnung von $C_{48.0}^+$ zu einer 2. Stufe etwas willkürlich erscheinen kann.

Trotzdem wurden die Oxidationsgrade sämtlicher Punkte auf $C_{48.0}^+ \hat{=}$ 2. Stufe normiert, woraus sich die für die signifikanten Punkte in Abbildung 13a miteingezeichneten Stöchiometrien ergeben.

Tabelle 4 listet diese Angaben nochmals auf.

Signifikanter Punkt	Stufe	C_n^+ in $C_n^+C_4F_9SO_3^-$
A	4 ?	117.3 ± 5
B	3 ?	94.0
C	3	85.0 ± 3
D	2	69.9
E	2	$\left. \begin{array}{l} 59.9 \\ 56.3 \end{array} \right\} \pm 1.6$
F	2	
G	2	48.0
H	1	30.2
I	1	28.1 ± 1.7
K	1	24.0

Tab.4 Stöchiometrische Faktoren für ausgezeichnete Punkte der Abbildung 13a; die angegebenen Standardabweichungen wurden aus jeweils mindestens drei Versuchen ermittelt.

3.3.2.1 Röntgenographische Untersuchungen

Das ausgezeichnet strukturierte Diagramm ermöglichte die röntgenographische Untersuchung der entstandenen Einlagerungsverbindungen an den signifikanten Punkten A bis K; galvanostatische Experimente erlauben bekanntlich eine einfache Kontrolle des Oxidationsgrades.

Trotz intensiver Bemühungen gelang es nicht, höhere Stufen ($n > 3$) röntgenographisch phasenrein zu erhalten. Dieses Ergebnis steht im Einklang mit Untersuchungen von Möhwald (20), der bei in-situ-Diffraktometeruntersuchungen während der elektrochemischen Oxidation von Graphit in H_2SO_4 für die reine 4. Stufe nur einen sehr kleinen Existenzbereich (1 Meßpunkt!) fand. Es ist anzunehmen, daß bei der angewandten Röntgen-Untersuchungstechnik die Existenzbereiche der höheren Stufen nicht exakt festgelegt waren.

Aufgrund des gefundenen Oxidationsgrades muß man schließen, daß Punkt A der Vollendung der 4. Stufe entspricht; röntgenographische Untersuchungen zeigen das Vorliegen zweier Phasen mit $I_c \approx 31 \text{ \AA}$ ($\hat{=}$ 4. Stufe) und $I_c \approx 27.5 \text{ \AA}$ an.

Punkt B liegt im Bereich der reinen 3. Stufe. Das Auftreten solcher zusätzlicher Potentialknicke in den einstufigen Bereichen (vgl. Punkte E, F, I) scheint für das System Graphit/ $C_4F_9SO_3H$ charakteristisch zu sein; die diese Knicke verursachenden Vorgänge können dabei äußerst komplex sein. Sie werden an späterer Stelle dieses Abschnittes sowie in den Abschnitten 3.3.4 und 3.3.5 ausführlich diskutiert.

Am Punkt C beginnt die Einlagerung zur 2. Stufe; röntgenographisch ist das Produkt einheitlich mit $I_c = 27.64 \pm 0.17 \text{ \AA}$; dieser Wert entspricht dem einer 3. Stufe.

Die Verbindung, die am Punkt G vorliegt, ist röntgenogra-

phisch phasenrein; die Identitätsperiode I_C beträgt $24.35 \pm 0.06 \text{ \AA}$ und kann einer 2. Stufe zugeordnet werden.

Punkt K wird durch die Stöchiometrie C_{24}^+ festgelegt. Das Produkt ist stahlblau gefärbt, phasenrein und besitzt eine Identitätsperiode von $20.99 \pm 0.08 \text{ \AA}$.

Durch ausführliche röntgenographische Untersuchungen sollte nun geklärt werden, wie die Übergänge zwischen den einzelnen Stufen ablaufen.

In Abbildung 14 sind die Ergebnisse der Untersuchungen im Bereich der Umwandlung von der 3. zur 2. Stufe ($\approx C \longrightarrow G$) in Form eines Stabdiagramms zusammengestellt.

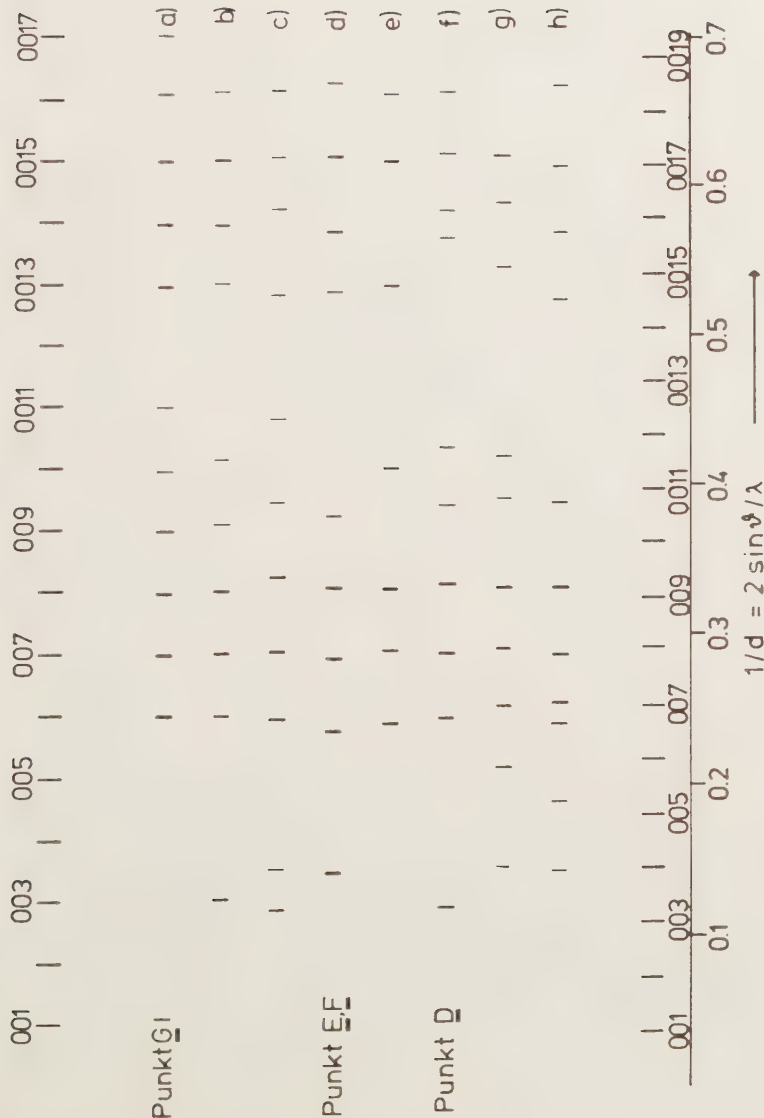


Abb. 14 Röntgenographische Charakterisierung des Übergangs 3. $\rightarrow$ 2. Stufe beim System $C_{49}SO_3H$ /Graphit; relative Intensitäten sind durch 3 verschiedene Strichstärken angedeutet. Die eingezeichneten Skalen beziehen sich auf eine Identitätsperiode $I_c = 24.35$ Å (oben) und $I_c = 27.70$ Å (unten).

Folgende Aussagen können getroffen werden:

1. Im Potentialplateau CD können die Reflexe nicht integral indiziert werden. Die Reflexe sind in unregelmäßiger Weise gegen die Lagen zweier Phasen mit $I_c \approx 27 \text{ \AA}$ und $I_c \approx 21 \text{ \AA}$ verschoben (Aufnahmen h) und g)). Die Schärfe der Reflexe nimmt dabei in Richtung nach Punkt D zu. Zwei Modellvorstellungen können zur Klärung dieser Beobachtung beitragen:

Metz und Hohlwein (27,28) fanden, daß die Einlagerung von FeCl_3 in Graphit nur unter ganz bestimmten Versuchsbedingungen zu strukturell einheitlichen Präparaten führte. In sehr vielen Fällen beobachteten sie Stapelfehler in der Abfolge der eingelagerten Schichten und der Kohlenstoffschichten, aber eine starke Tendenz zur Bildung einer periodischen Anordnung war vorhanden (vgl. hierzu Abschnitt 1.3). Überträgt man ihre Ergebnisse auf das betrachtete System, so könnte man sich zum Beispiel für den Übergang von der 3. zur 2. Stufe vorstellen, daß im Plateau CD neben Bereichen der 2. und 3. Stufe auch Bereiche der 4. und 1. Stufe statistisch verteilt sind. Dagegen spricht, daß bei gleichgewichtsnaher galvanostatischer Oxidation beim System $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{Graphit}$ im Zweiphasengebiet immer nur geordnete Stufen nebeneinander vorliegen (20).

Ko und Boehm (39) fanden, daß bei chemischer Oxidation von Graphit in H_2SO_4 für den Übergang von der 2. zur 1. Stufe neben der geordneten Bildung der 1. Stufe auch ungeordnete Einlagerung erfolgte, das Beugungsmuster der (001)-Interferenzen entsprach jedoch nicht dem von Metz und Hohlwein (27,28) berechneten Muster für eine statistische Abfolge der 1. und 2. Stufe. Ihrem Modell zur Folge liegen relativ dünne Domänen der entsprechenden Stufe vor, die in unregelmäßiger Weise aufeinandergestapelt sind.

Mit dem zweiten Modell können die beim System $C_4F_9SO_3H$ /Graphit beobachteten Phänomene - Zunahme der Linienschärfe, fast integrale Abfolge der (001)-Reflexe am Punkt D - erklärt werden.

2. Im Bereich DE der reinen 2. Stufe bleibt der Schichtabstand nahezu konstant; am Punkt E oder $F^{*})$ erhält man ein röntgenographisch einheitliches Produkt, der I_c -Wert beträgt $21.11 \pm 0.11 \text{ \AA}$ (Aufnahmen e) und d)).
3. Im Bereich FG ist die Lage der Reflexe wiederum in unregelmäßiger Weise gegen die Lagen zweier Phasen mit $I_c \approx 24 \text{ \AA}$ und $I_c \approx 21 \text{ \AA}$ verschoben (Aufnahmen c) und b)). Mit fortschreitender Oxidation beobachtet man eine deutliche Abnahme der Linienbreite und eine Annäherung an integrale Reflexlagen. Am Punkt G liegt schließlich ein phasenreines Produkt mit $I_c = 24.35 \text{ \AA}$ vor (Aufnahme a)).

Wenn die elektrochemische Oxidation gleichgewichtsnah erfolgte, kann das Auftreten nichtintegraler Reflexe in den Bereichen reiner Stufen nicht durch das zusätzliche Vorliegen einer anderen Stufe erklärt werden. Vielmehr muß man hier annehmen, daß eine unregelmäßige Stapelung von Schichten mit gleicher formaler Stufe, aber unterschiedlicher Dicke der eingelagerten Schichten vorliegt.

Eine Diskussion dieser Phänomene findet sich im Abschnitt 3.3.6.

Für den Übergang von der 2. zur 1. Stufe ($G \rightarrow K$) lassen sich analoge Betrachtungen anstellen. Eine Zusammenstellung der erhaltenen Röntgendaten gibt Abbildung 15.

*) Eine Unterscheidung der Phasen, die mit den Knickpunkten E und F korrespondieren, war mit der angewandten Untersuchungstechnik nicht möglich.

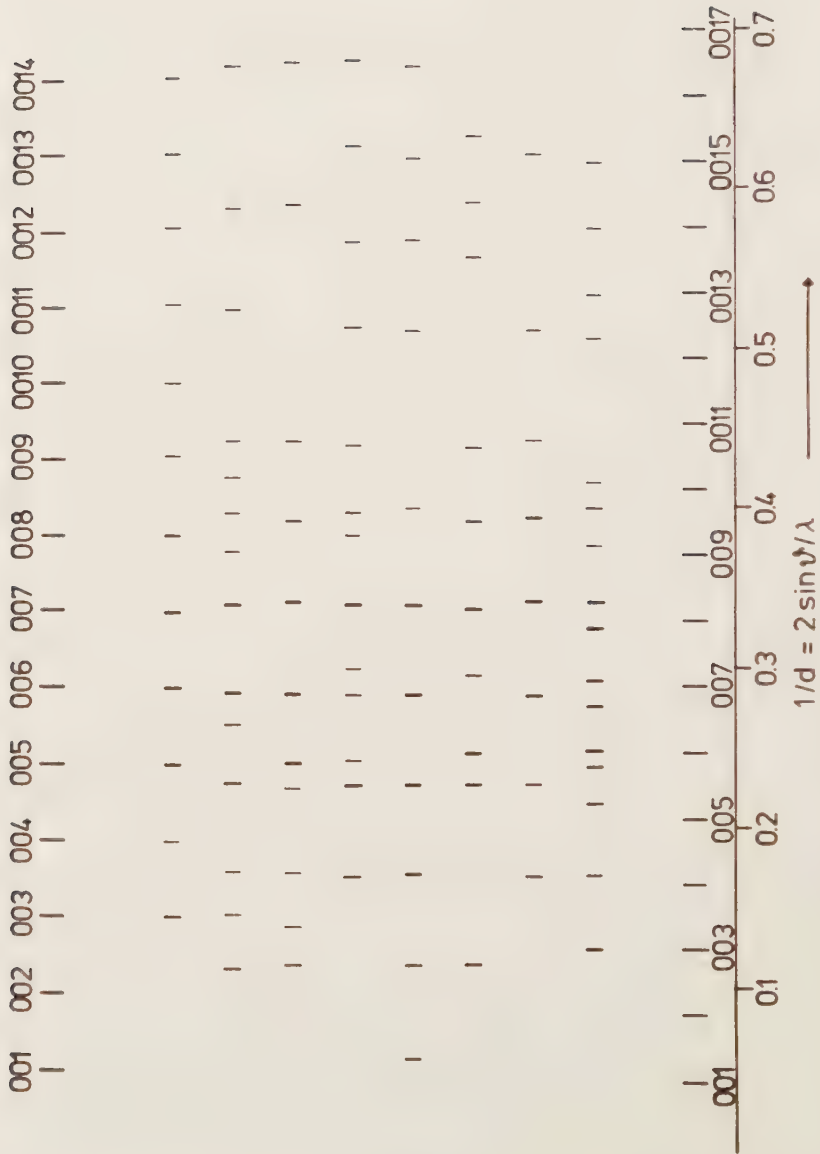


Abb.15 Röntgenographische Charakterisierung des Überganges von der 2. zur 1. Stufe beim System $C_4F_9SO_3H/Graphit$

Auch hier wird deutlich, daß im Bereich der reinen 1. Stufe am Punkt I ein röntgenographisch einheitliches Produkt vorliegt, der I_c -Wert beträgt $17.73 \pm 0.07 \text{ \AA}$.

Am Punkt H wurde die für eine 1. Stufe charakteristische Blaufärbung beobachtet.

Tabelle 5 listet die an den signifikanten Punkten (C bis K) gemessenen Schichtabstände auf. Die vollständige Indizierung der Röntgenaufnahmen findet sich im Anhang.

signifikanter Punkt	Identitätsperiode $I_c [\text{\AA}]$	Stufe
C	$27.64 \pm 0.17 \text{ \AA}$	3
D	$\approx 21 \text{ \AA}$	2
E, F	$21.11 \pm 0.11 \text{ \AA}$	2
G	$24.35 \pm 0.06 \text{ \AA}$	2
H	$\approx 17.6 \text{ \AA}$	1
I	$17.73 \pm 0.07 \text{ \AA}$	1
K	$20.99 \pm 0.08 \text{ \AA}$	1

Tab.5 Schichtabstände für ausgewählte Punkte aus Abbildung 13a

3.3.3 Potentiodynamische Reaktionsführung

Vorbemerkung

Ein Vergleich der Prismenstromdichten zeigt, daß bei den galvanostatischen Experimenten diese im Bereich von ca. $500 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ lagen. Bei potentiodynamischer Prozeßführung lagen die maximalen Prismenstromdichten für die Phasenumwandlung zwischen 500 und $5000 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. Es war also zu erwarten, daß bei den Experimenten mit potentiodynamischer Prozeßführung leichter ungeordnete Phasen entstehen als bei den galvanostatischen Experimenten.

Abbildung 16 zeigt ein typisches Diagramm, daß sowohl bezüglich seines Aussehens als auch bezüglich der Potentialwerte der Phasenumwandlungen sehr gut reproduzierbar war.

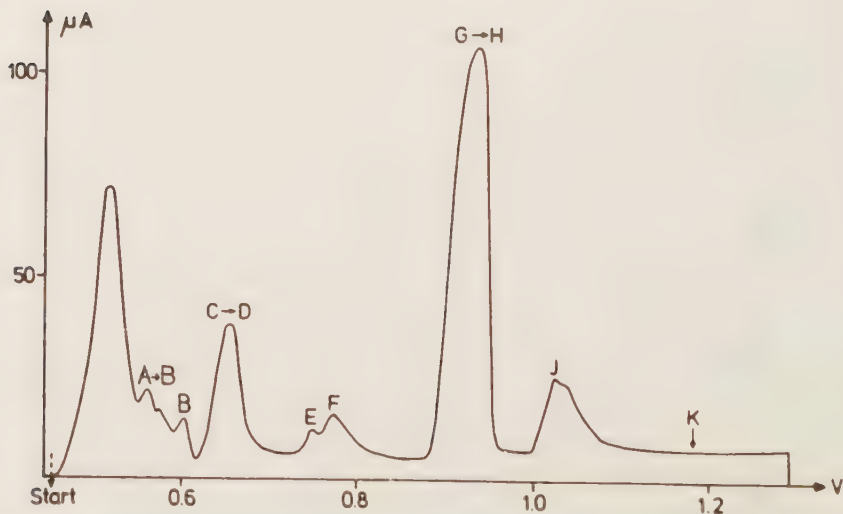


Abb. 16 "CV-Diagramm der Oxidation von Madagascar-Graphit in $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3\text{H}$; 3.60 mg Graphit; $v = 0.01 \text{ mV/s}$; $T = \text{RT}$

Das Diagramm bestätigt in eindrucksvoller Weise den Kurvenverlauf bei der galvanostatischen Oxidation. Die markierten Punkte A bis K finden sich in völliger Übereinstimmung mit den ausgezeichneten Punkten im Diagramm der Prozeßführung mit konstantem Strom. Zusätzlich liefert die "Cyklovoltammetrie" den Hinweis, daß in Analogie zur Phasenumwandlung $E \rightarrow F$ auch die Phasenumwandlung am Punkt I über einen zweistufigen Prozeß erfolgt.

3.3.3.1 Ergebnisse der röntgenographischen Charakterisierung

Unter kritischer Würdigung aller Fakten läßt sich folgendes sagen:

1. Stufen $n \geq 3$ können nicht eindeutig identifiziert werden; es gibt Hinweise, daß am Punkt C die 3. Stufe vollendet ist, die aus Röntgenaufnahmen ermittelte Identitätsperiode beträgt ca. $27.6 \text{ \AA}$. Die deutlich verbreiterten Reflexprofile und die große Standardabweichung legen die Vermutung nahe, daß am Punkt C ein großer Anteil von Stapelfehlern vorliegt.

Zu Beginn des Einlagerungsvorganges werden, insbesondere aufgrund der hohen Prismenstromdichten, die freien Schichträume in statistischer Weise besetzt; dies führt zu einer ungeordneten Einlagerung.

Unterbricht man am Punkt C den Potentialvorschub, läßt hingegen eine weitere Oxidation der Kohlenstoffschichten zu, so führt dies zu einer deutlichen Verringerung der Linienbreite. Hieraus kann gefolgert werden, daß Umlagerungsvorgänge zu einer regelmäßigeren Anordnung von eingelagerten Schichten und Kohlenstoffschichten führen.

2. Am Ende des Überganges von der 3. zur 2. Stufe ($C \longrightarrow D$) erhält man ein röntgenographisch einheitliches Produkt mit einer Identitätsperiode von $21.09 \pm 0.10 \text{ \AA}$. Unterbricht man dagegen mitten im Übergang $C \longrightarrow D$ und fertigt sofort anschließend eine Röntgenaufnahme an, dann findet man zwei (001)-Serien mit $I_c = 17.75 \pm 0.09 \text{ \AA}$ und $I_c \approx 27.7 \text{ \AA}$ (d.h. 1. und 3. Stufe); daneben finden sich auch Reflexe einer Phase mit $I_c \approx 21 \text{ \AA}$.

Diese beiden Ergebnisse sind schwer miteinander zu vereinbaren, folgende Fakten können vielleicht zur Lösung beitragen:

- i) Verfolgt man das makroskopische Anschwellen des Kristalls mittels in situ-Dilatometrie, so stellt man fest, daß beim System Graphit/ H_2SO_4 bei potentiodynamischer Reaktionsführung die maximale Aufweitung zur nächsten Stufe praktisch an der Peakspitze schon erfolgt ist (20), während man bei den galvanostatischen Experimenten ein kontinuierliches Anwachsen des Kristalls registriert (20,40).
- ii) Die hohen Prismenstromdichten fördern eine unkontrollierte Besetzung noch freier Zwischenräume.
Der Übergang von der 3. zur 2. Stufe wäre demnach wie folgt zu beschreiben:
Zu Beginn des Stufenüberganges wird eine sehr große Anzahl freier Schichtzwischenräume an den Rändern der Prismenflächen besetzt. Da die Wachstumsgeschwindigkeit der eingelagerten Schichten ins Innere der Schichtzwischenräume sehr viel kleiner ist als die Keimbildungsgeschwindigkeit, entsteht am Rand des Kristalls eine Struktur, die einer 1. Stufe vergleichbar ist (vgl. Schichtaufweitung am Punkt I bei den galvanostatischen Experimenten, $I_c = 17.73 \text{ \AA}$); im Kristallinnern liegt dagegen noch die 3. Stufe vor.

Die Wahrscheinlichkeit der Keimbildung an den Rändern der Prismenflächen ist von der Zahl der freien Schicht-zwischenräume abhängig(41). Wenn in einem Großteil der insgesamt zur Einlagerung zur Verfügung stehenden Schichträume die Keimbildung erfolgt ist, wird die Wachstumsgeschwindigkeit der eingelagerten Schichten größer als die Keimbildungsgeschwindigkeit. Es kommt zum "Ausgleich" der Anionenpackungsdichte im Innern des Kristalls, d.h., die noch freien Schichträume werden so besetzt, daß eine möglichst regelmäßige Abfolge von eingelagerten Schichten und Kohlenstoffschichten vorliegt. Als Folge dieses Ausgleichs verschwinden die Reflexe der 3. Stufe und insgesamt resultiert eine 2. Stufe mit $I_c = 21.1 \text{ \AA}$, wie die Röntgenaufnahme des Produkts am Punkt D bestätigt.

3. Im Bereich der reinen 2. Stufe erkennt man zwei Stromspitzen, die den Punkten E und F bei den galvanostatischen Experimenten entsprechen.

Da die ablaufenden Vorgänge ähnliche Prismenstromdichten haben wie bei galvanostatischer Reaktionsführung, sollten die Ergebnisse vergleichbar sein.

Zwischen D und Ende Peak E ändert sich der Abstand benachbarter Kohlenstoffebenen geringfügig, man erhält am Peakende eine Phase mit $I_c = 20.97 \pm 0.06 \text{ \AA}$. Die geringe Abnahme könnte auf die Zunahme der elektrostatischen Anziehung zurückgeführt werden, sie liegt aber auch an der Grenze der Genauigkeit der Auswertung der Röntgenaufnahme. Im weiteren Verlauf (zwischen E und G) treten zusätzliche Reflexe auf, die zu einer Phase mit $I_c = 24.2 \text{ \AA}$ gehören, die Reflexe der Phase mit $I_c = 21 \text{ \AA}$ bleiben dabei bis nahe Punkt G sichtbar. Am Punkt G schließlich erhält man ein

phasenreines Produkt mit $I_c = 24.35 \pm 0.08 \text{ \AA}$. Dieser Wert stimmt sehr gut mit dem bei den galvanostatischen Experimenten gefundenen überein und kann einer 2. Stufe zugeordnet werden.

4. Bei der Umwandlung der 2. in die 1. Stufe liegen die Prismenstromdichten sehr viel höher als bei den vorhergehenden Übergängen, da diese Umwandlung einen genauso großen Ladungsumsatz erfordert wie die Umwandlung des Graphits in die 2. Stufe. Dennoch erhält man am Punkt H ein phasenreines Produkt, dessen Identitätsperiode $17.77 \pm 0.07 \text{ \AA}$ beträgt.

Zwischen H und I bleibt der I_c -Wert wiederum nahezu konstant, während man im Bereich zwischen I und K eine erneute Zunahme der Schichtaufweitung nachweisen kann.

Das Produkt am Punkt K ist röntgenographisch einheitlich, der I_c -Wert beträgt $20.95 \pm 0.01 \text{ \AA}$.

Mit fortschreitender Elektrolysedauer bleibt das System einphasig, der Schichtabstand nimmt jedoch geringfügig ab, wahrscheinlich aufgrund zunehmender Coulomb-Wechselwirkungen.

Tabelle 6 faßt die Ergebnisse zusammen.

signifikanter Punkt	Identitätsperiode $I_c [\text{\AA}]$	Stufe
C	$27.58 \pm 0.25 \text{\AA}$	3
D	$21.09 \pm 0.10 \text{\AA}$	2
E, F	$20.97 \pm 0.06 \text{\AA}$	2
G	$24.35 \pm 0.08 \text{\AA}$	2
H	$17.77 \pm 0.07 \text{\AA}$	1
K	$20.95 \pm 0.01 \text{\AA}$	1
über K	$20.86 \pm 0.11 \text{\AA}$	1

Tab.6 Schichtabstände für ausgewählte Punkte aus
Abbildung 16

Vergleich mit Tabelle 5 zeigt die gute Übereinstimmung der Resultate bei galvanostatischer und potentiodynamischer Reaktionsführung.

3.3.4 Dilatometeruntersuchungen

Bei diesen Untersuchungen wird das makroskopische Anschwellen eines Graphitkristalls vermessen.

Diese Methode erlaubt also den Vergleich, wie mikroskopisch (durch Röntgenaufnahmen) bestimmte Schichtabstandsänderungen in c-Richtung sich makroskopisch auf den Gesamtkristall aus-

wirken.

Das Probenmaterial muß dabei in Richtung der vermessenen Achse sehr regelmäßig geordnet sein; diese Anforderung erfüllt HOPG.

Durch diese Messungen sollten die zum Teil drastischen Änderungen der Schichtaufweitungen in den Gebieten der reinen 2. oder 1. Stufe bestätigt werden.

3.3.4.1 Experimentelles

Eine genaue Beschreibung des Dilatometers findet sich in der Literatur (40).

Meßprinzip: Das Präparat verschiebt den Ferritkern einer Spule, die Teil eines Schwingkreises ist, dessen Resonanzfrequenz in Längeneinheiten geeicht werden kann.

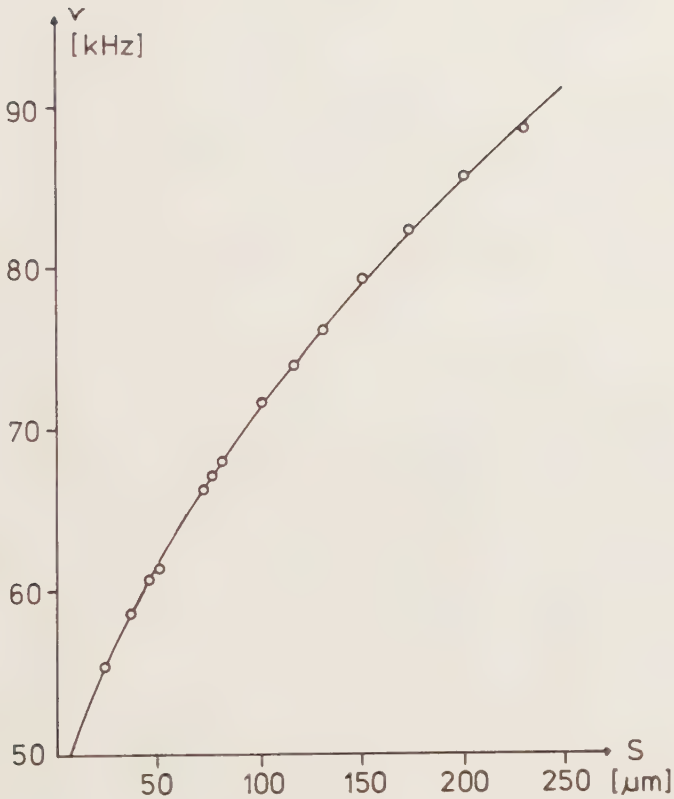


Abb.17 Eichkurve des verwendeten Dilatometers

Diese Kurve kann durch folgende Gleichung beschrieben werden:

$$\nu = \nu_0 + \nu_1 \cdot \sqrt{S + S_0}$$

mit: $S_0 = 14.3 \mu\text{m}$

$$\nu_0 = 33.2668 \text{ kHz}$$

$$\nu_1 = 3.5831 \text{ kHz}/\mu\text{m}^{-1/2}$$

Die Resonanzfrequenz wird, nach Umwandlung in eine charakteristische Spannung ($1V \hat{=} 10 \text{ kHz}$), zusammen mit dem elektrochemischen Potential der Probe auf einem Zweikanalschreiber registriert.

Die Ausgangsdicke der Proben betrug zwischen 20 und 35 μm . Unter dem Stereomikroskop konnte die "Glätte" der Oberfläche überprüft werden.

Die Reaktionsführung erfolgte galvanostatisch. Gut strukturierte Diagramme erhielt man bei Prismenstromdichten $j \leq 600 \text{ } \mu\text{A}/\text{cm}^2$.

3.3.4.2 Ergebnisse bei galvanostatischer Prozeßführung

In Abbildung 18 gibt die obere Kurve die relative Kristallaufweitung von HOPG (23 μm , 183 μg) in c-Richtung während der Einlagerungs- und Auslagerungsreaktion wieder; die untere Kurve zeigt die Abhängigkeit des elektrochemischen Potentials vom Oxidationsgrad der Probe.



Abb.18 Relative Aufweitung eines HOPG-Kristalls in c-Richtung (oben) und galvanostatisches Diagramm (unten) bei Oxidation und anschließender Reduktion in $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3\text{H}$
HOPG: 23 μm , 183 μg $i = 0.8 \mu\text{A}$
Prismenstromdichte geschätzt: $j \approx 500 \mu\text{A}/\text{cm}^2$

Die markierten Punkte C bis K der Dilatometerkurve finden alle ihre Entsprechung im galvanostatischen Diagramm.

Unter der Voraussetzung, daß die maximale Expansion (457%) der 1. Stufe entspricht, stimmen die gemessenen Kristalldicken an den Punkten C (147%) und G (230%) sehr gut mit den erwarteten Werten für eine 2. und 3. Stufe überein. Mit der gemachten Voraussetzung ergibt sich für die Identitätsperiode der 1. Stufe ein Wert von $18.76 \text{ \AA}$; dieser Wert trat bei den röntgenographischen Untersuchungen nie auf.

Die Punkte D und H zeigen den Beginn von Bereichen einheitlicher Stufe an. Das Verhältnis der Werte der relativen Kristallexpansion an diesen Punkten, 210% bzw. 393%, entspricht ziemlich genau dem für eine 1. und 2. Stufe erwarteten. Der etwas zu hohe Wert am Punkt D könnte auf Stapelfehler zurückzuführen sein; es ist denkbar, daß beim Übergang von der 3. zur 2. Stufe auch Bereiche mit formaler 1. Stufe gebildet werden.

Auffällig ist, daß in den Bereichen der reinen Stufen (DG bzw. HK und darüber hinaus) eine deutliche Kristallexpansion auftritt (20% bzw. 64%).

Beim System Graphit/ H_2SO_4 mißt man im Bereich der 2. Stufe ebenfalls eine geringe Zunahme der Kristalldicke; diese zusätzliche Expansion wird auf Änderungen der Anionenpackungsdichte zurückgeführt (13,20).

Beim untersuchten System Graphit/ $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3\text{H}$ wird die Dickenzunahme in Bereichen reiner Stufen ebenfalls durch Änderungen der Anionenpackungsdichte hervorgerufen; die vergleichsweise deutlich stärkere Zunahme wird dabei durch zusätzliche Änderungen in der Struktur der eingelagerten Schichten hervorgerufen (vgl. Abschnitt 3.3.6).

Nähere Betrachtung des Kurvenverlaufs

Wenn während des Einlagerungsvorgangs die Packungsdichte der eingelagerten Schichten an jeder Stelle des Kristalls gleich groß ist, erhält man im Diagramm für die Kristallexpansion eine Gerade zwischen Nullpunkt und dem Punkt der maximalen Expansion.

Bei den galvanostatischen Oxidationsreaktionen von HOPG in H_2SO_4 lagen die gemessenen Kristallexpansionen fast immer unterhalb dieser Geraden, lediglich die Punkte, die den Beginn von Bereichen einheitlicher Stufe anzeigten, lagen auf der Geraden (40).

Beim System Graphit/ $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3\text{H}$ dagegen liegen die gemessenen Kristallaufweitungen immer oberhalb der Geraden. Eine solche Situation ist typisch für Systeme, bei denen das Wachstum der eingelagerten Schichten langsam ist im Vergleich zur Keimbildung an den Schichträndern; für diesen Fall bildet sich eine kohärente Reaktionsfront aus, das Dilatometer spricht überproportional stark an. Abbildung 29 skizziert diese Situation bei der Bildung der 2. Stufe. Das Profil der Probe wird als "Aschenbecher"-Profil bezeichnet (40).

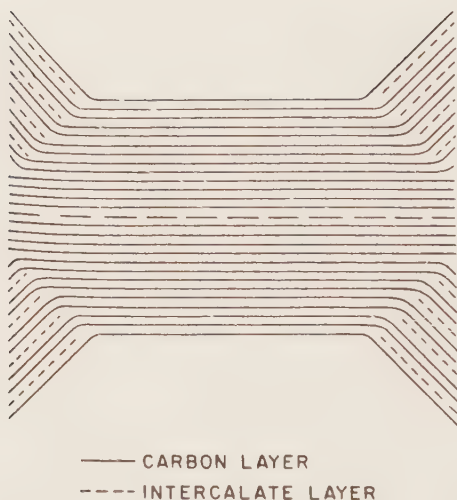


Abb.29 Aschenbecherprofil bei der Bildung der 2. Stufe
Darstellung entnommen aus Lit. (41)

Bei potentiodynamischer Reaktionsführung konnte Möhwald solche Situationen für das System $\text{HOPG}/\text{H}_2\text{SO}_4$ nachweisen, während bei gleichgewichtsnaher galvanostatischer Prozeßführung das beschriebene Phänomen nicht beobachtet wurde (20).

Beim System $\text{HOPG}/\text{H}_2\text{SO}_4$ bleibt die Schichtaufweitung im Bereich der 1. Stufe nahezu konstant, beim System $\text{HOPG}/\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3\text{H}$ nimmt sie in diesem Bereich deutlich zu. Um den Kurvenverlauf vergleichen zu können, erscheint es sinnvoll, für das System $\text{HOPG}/\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3\text{H}$ die Gerade nicht zwischen Nullpunkt und maximaler Kristallexpansion zu legen, sondern zwischen Nullpunkt und Kristallexpansion zu Beginn des Gebietes der reinen 1. Stufe.

Dieses Verfahren führt zu einer deutlichen Annäherung des Kurvenverlaufs an die Gerade. Folgende Feststellungen können getroffen werden:

1. Zu Beginn der Einlagerung steigt die Kristallexpansion überproportional an. Offenbar werden sehr viele freie Schichträume an ihren Rändern besetzt, die Diffusion ins Kristallinnere ist vergleichsweise langsam.
2. Im Bereich der reinen 2. Stufe (D bis G) liegt die Kristallaufweitung über der Geraden, die eine Einlagerung mit konstanter Packungsdichte repräsentiert, d.h., die Aufweitung ist unregelmäßig (Aschenbecherprofil).
3. Im Bereich des Überganges von der 2. zur 1. Stufe (G nach H) beobachtet man zuerst ein deutlich verzögertes "Ansprechen" des Dilatometers, gegen Ende des Plateaus ist die Kristallexpansion dagegen überproportional. Charakteristisch ist dies für Systeme, bei denen die Erhöhung der Packungsdichte in den eingelagerten Schichten energetisch günstiger (oder zumindest vergleichbar) ist als die Besetzung freier Schichtzwischenräume. Nachstehende Abbildung verdeutlicht dieses Phänomen.

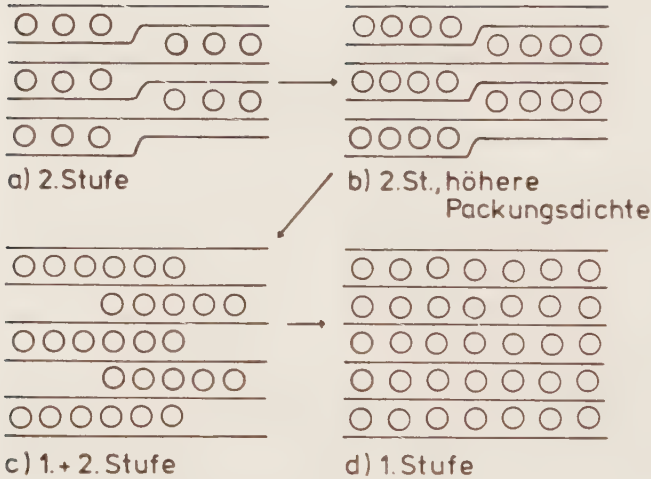


Abb.19 Mögliche "Anordnung" der eingelagerten Species beim Übergang von der 2. zur 1. Stufe

Konkurrenz der Situationen b) und c) führt zu einer Verlangsamung der Kristallaufweitung, Übergang von c) nach d) zu einer überproportionalen Dickenzunahme.

Kurvenverlauf im Reduktionsteil

Im Reduktionsteil sind die Kurven viel weniger ausgeprägt. Eine eindeutige Zuordnung ist nur noch für die korrespondierenden Punkte H und H' bzw. G und G' möglich.

Während jedoch an den Punkten H und H' die gleichen Kristall-expansionen gemessen werden, ist am Punkt G' die Kristall-dicke verglichen mit Punkt G deutlich zu groß.

Der Übergang von der maximalen Kristallexpansion zum Punkt H liegt im Bereich der reinen 1. Stufe, er erfordert daher nur eine geringe Variation der Packungsdichte in Verbindung mit einer Strukturänderung der eingelagerten Schichten.

Punkt G liegt am Ende des Übergangs von der 1. zur 2. Stufe. Zwischen H und G müssen also Schichtzwischenräume geleert werden. Die langsame Diffusion der Säuremoleküle aus den Schichten fördert die Bildung von Restverbindungen, die Kristallexpansion bleibt zu hoch.

Die quasi-lineare Abnahme der Kristalldicke ab Punkt G' liefert einen Hinweis dafür, daß die weitere Auslagerung nicht über definierte Stufen abläuft.

Im weiteren Verlauf der Reduktion wird der Anteil der Restverbindungen höher, die Diskrepanz zwischen Kristallexpansion im Oxidationsteil und Expansion im Reduktionsteil wird größer.

Eine Rückstellung des Dilatometers auf den Anfangswert ist daher ausgeschlossen.

3.3.5 Vergleich der Ergebnisse von röntgenographischen Untersuchungen und von Dilatometerexperimenten

Die während der galvanostatischen Oxidation von HOPG in $C_4F_9SO_3H$ gemessenen Kristallaufweitungen bestätigen den röntgenographischen Befund, daß in den Bereichen reiner Stufen die Schichtaufweitung zunimmt. Der Vergleich mit den röntgenographischen Daten zeigt, daß die gemessenen Expansionen zu klein sind. Eine solche Divergenz der Ergebnisse wird beim System HOPG/ H_2SO_4 nicht beobachtet.

Die röntgenographischen Befunde sind das Resultat sehr vieler Messungen, die Ergebnisse waren sehr gut reproduzier-

bar. Für die weitere Diskussion werden deshalb folgende Annahmen gemacht:

1. Die tatsächlichen Schichtaufweitungen und die Struktur der eingelagerten Schichten müssen aus Röntgenuntersuchungen bestimmt werden.
2. Die Abweichungen bei den Dilatometeruntersuchungen sind bedingt durch apparative Besonderheiten und/oder durch die innere Morphologie des verwendeten Probenmaterials. Außerdem muß man berücksichtigen, daß bei Röntgenuntersuchungen eventuell vorhandene dünne Schichten, in denen aufgrund von Störungen des Graphitgitters keine oder nur unregelmäßige Einlagerung erfolgte, nicht erfaßt werden.

Für den Idealfall der völligen Übereinstimmung der Ergebnisse von Röntgenuntersuchungen und Dilatometermessungen gilt für reine Stufen:

$$\frac{\Delta L}{L_0} = \frac{\Delta c}{c_0}, \text{ mit } \frac{\Delta c}{c_0} = \frac{I_c - n \cdot 3.35}{n \cdot 3.35} \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

≙ Stufennummer

Um die Ergebnisse bei Abweichungen vom Idealfall besser vergleichen zu können, wird ein Normierungsfaktor N_1 eingeführt:

$$N_1 = \frac{\Delta L/L_0}{\Delta c/c_0}$$

Für $\Delta L/L_0 = \Delta c/c_0$ wird $N_1 = 1$, d.h., je näher N_1 bei 1 liegt, desto besser ist die Übereinstimmung.

Nachstehende Tabelle faßt die Ergebnisse dieses Vergleichs zusammen.

Punkt im Diagramm	Stufe	$\Delta c/c_o^{*)}$ [%]	$\Delta L/L_o$ [%]	Normierung N_1
C	3	175	152	0.869
D	2	213	189	0.887
E, F	2	216	215	0.995
G	2	263	233	0.886
H	1	425	390	0.918
I	1	429	400	0.932
K	1	527	430	0.816
max. Exp.	1	(525)	457	0.870
*) Werte aus Tabelle 5 übernommen				

Tab.7 Vergleich röntgenographischer Daten mit gemessenen Kristallexpansionen

Ausgehend von der 3. Stufe (Punkt C) erkennt man, daß bis zum Wendepunkt E, F im Bereich der reinen 2. Stufe eine Anpassung der gemessenen an die aufgrund von Röntgenuntersuchungen erwarteten Kristallaufweitungen erfolgt, während nach dem Wendepunkt bis zum Beginn der Einlagerung zur 1. Stufe (Punkt G) die Übereinstimmung wieder abnimmt. Analoge Verhältnisse finden sich auch für den Übergang von der 2. zur 1. Stufe (G bis K).

Abbildung 30 verdeutlicht diesen Sachverhalt.

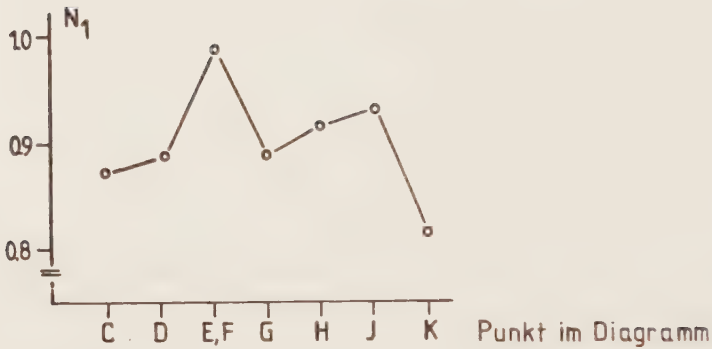


Abb.30 Graphische Darstellung der Normierungsfaktoren N_1

Zur weiteren Klärung der ablaufenden Vorgänge vergleicht man die Änderungen von $\Delta c/c_0$ und $\Delta L/L_0$ in den Ein- und Zweistufigengebieten untereinander. Zusätzlich wird wieder ein Normierungsfaktor N_2 eingeführt:

$$N_2 = \frac{\Delta(\Delta L/L_0)}{\Delta(\Delta c/c_0)}$$

$\Delta(\Delta L/L_0)$ entspricht dabei der Differenz der $\Delta L/L_0$ -Werte an zwei signifikanten Punkten, $\Delta(\Delta c/c_0)$ der analogen Differenz der $\Delta c/c_0$ -Werte.

Bei diesem Vergleich erhält man die in Tabelle 8 aufgelisteten Ergebnisse.

Bereich	Stufe	$\Delta(\Delta c/c_o)$ [%]	$\Delta(\Delta L/L_o)$ [%]	Normierung N_2
C→D	3→2	38	37	0.974
D→E	2	3	26	8.667!
E, F→G	2	47	18	0.383
D→G	2	50	44	0.880
G→H	2→1	152	157	1.033!
H→I	1	4	10	2.500!
I→K	1	98	30	0.306

Tab.8 Relative Änderungen von Schichtaufweitung und Kristallexpansion in ausgewählten Bereichen

Im folgenden wird gezeigt, daß es möglich ist, die zunächst widersprüchlichen Ergebnisse aus röntgenographischen Untersuchungen und den Dilatometerexperimenten miteinander in Einklang zu bringen.

Am Punkt C ist die gemessene Kristallexpansion deutlich geringer als aufgrund der Röntgenaufnahmen erwartet. In Abschnitt 1.5 wurden die strukturellen Eigenschaften von HOPG aufgeführt. An den Korngrenzen der einzelnen Domänen von HOPG ist die Besetzung der Schichtzwischenräume nicht streng periodisch, sondern durch die zufällige Lage benachbarter Domänen vorprogrammiert. Dies kann dazu führen, daß Schichtzwi-

schenräume, die für eine geordnete Struktur eigentlich besetzt werden müßten, leer bleiben. Treten solche leeren Räume nur vereinzelt auf, werden sie röntgenographisch nicht erfaßt, sie führen jedoch zu einer zu geringen Kristallaufweitung.

Außerdem besteht die Möglichkeit, daß an den Grenzen der Kristallite Hohlräume vorliegen, die die Expansion "abpuffern".

Ab Punkt C ist ein Einfluß der strukturellen Besonderheiten von HOPG auf die gemessene Kristallaufweitung nicht mehr erkennbar. Für die Übergänge von der 3. zur 2. Stufe (C nach D) und von der 2. zur 1. Stufe (G nach H) sind die relativen Änderungen der Schichtaufweitung und der Kristallexpansion nahezu identisch.

Weitere Differenzen zwischen erwarteter und gemessener Kristallaufweitung ergeben sich in den Bereichen der reinen 2. oder 1. Stufe.

Für beide Gebiete gilt:

- i) zunächst überproportionaler Anstieg der Kristallexpansion bis zu den Punkten E, F bzw. I;
- ii) zu geringe Aufweitung nach diesen signifikanten Punkten;
- iii) insgesamt resultiert hieraus eine zu geringe Expansion, diese ist im Bereich der 1. Stufe deutlicher ausgeprägt.

Für eine Deutung dieser Beobachtungen können folgende Argumente angeführt werden:

1. Im Bereich reiner Stufen können neben einer Erhöhung der Packungsdichte - dies kann zu etwas größeren Schichtaufweitungen führen - auch noch vorhandene Stapelfehler ausgeheilt werden; der zweite Prozeß führt zu einer Erhöhung

der Kristallexpansion. Der Ausheilprozeß würde in den Röntgenaufnahmen zu einer Abnahme der Linienbreiten und zu Verbesserungen der Reflexintegralität führen, nicht jedoch zu einer merklichen Änderung des Schichtabstandes. Dieses Phänomen wird in den Bereichen D $\longrightarrow$ E, F und H $\longrightarrow$ I auch beobachtet.

2. Nach den signifikanten Punkten F und I ändert sich, wie röntgenographische Untersuchungen zeigen, die Anordnung der eingelagerten Schichten (Näheres dazu in Abschnitt 3.3.6).

Bedingt durch die Konstruktion des Dilatometers erhöht sich mit zunehmender Aufweitung der Druck des Dilatometerstempels auf die Probe. Bezogen auf die Gesamtfläche des Stempels liegen die Drücke im Bereich von 0.3 bar (3. Stufe) bis 1.0 bar (1. Stufe). Man muß annehmen, daß diese geringen Drücke schon ausreichen, eine Änderung der Anordnung der eingelagerten Schichten zu behindern. Die Annahme einer Druckabhängigkeit wird durch die Tatsache gestützt, daß die Kristallexpansion im Bereich der 1. Stufe (höherer Druck) viel stärker vom erwarteten Wert abweicht als im Bereich der 2. Stufe (niedrigerer Druck).

Die Vermutung, daß die Anordnung der eingelagerten Schichten vom Druck des Dilatometerstempels beeinflußt wird, könnte durch Experimente mit zusätzlicher Gewichtsauflage auf den Stempel weiter gestützt werden. Da das Dilatometer wegen eines technischen Defektes lange Zeit nicht zur Verfügung stand, konnten diese Experimente im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht mehr durchgeführt werden.

Zusammenfassend kann man sagen, daß die Ergebnisse der röntgenographischen Untersuchungen und der Dilatometerexperimente, bei Berücksichtigung der Eigenschaften des verwendeten Graphitmaterials und apparativer Besonderheiten, durchaus in sich konsistent sind.

3.3.6 Strukturmerkmale der dargestellten Verbindungen

Die gemessenen Schichtaufweitungen lassen eindeutig den Schluß zu, daß die $C_4F_9SO_3(H)^{*})$ -Moleküle nicht flach zwischen den Kohlenstoffschichten liegen. Bei dieser Anordnung würde der Schichtabstand vom van-der-Waals-Durchmesser der Alkylkette bzw. vom van-der-Waals-Durchmesser der SO_3 -Gruppe bestimmt werden.

Für die 1. Stufe ergäbe sich eine Identitätsperiode I_c von ca. 8 Å.

Eine monomolekulare Anordnung (in anti-Konformation) der eingelagerten Schichten (analog Abbildung 10a) führte zu einer Identitätsperiode von ca. 12.3 Å, entsprechend einer Schichtaufweitung von ca. 9 Å.

Die tatsächlich bestimmten Identitätsperioden betragen für die 1. Stufe 20.99 Å und 17.73 Å. Man muß also folgern, daß die Säuremoleküle bimolekular angeordnet sind, wobei die Längsachsen der Alkylketten gegenüber den Kohlenstoffschichten geneigt sind.

Für die 1. Stufe der Einlagerungsverbindung, deren Identitätsperiode 20.99 Å beträgt, wird die in Abbildung 20 gezeigte Struktur vorgeschlagen. Die aufgrund dieses Modells erwartete Schichtaufweitung stimmt sehr gut mit der röntgenographisch ermittelten überein.

*) Werden Graphitsalze von Brönsted-Säuren aus Lösungen der zugrundeliegenden Säure dargestellt, so wird das zwischen den eingelagerten Anionen frei bleibende Volumen mit Neutralkomplexen aufgefüllt.

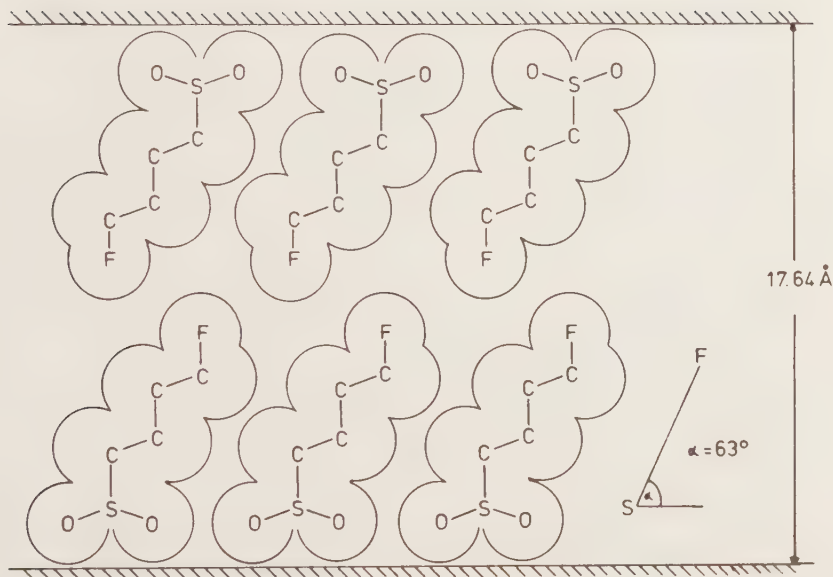


Abb.20 Modellvorschlag für die Struktur von $C_{24}C_4F_9SO_3^+ \cdot C_4F_9SO_3H$

Wie die röntgenographischen Untersuchungen zeigen, läßt sich außerdem eine 1. Stufe mit kleinerer Identitätsperiode nachweisen. Die geringere Schichtaufweitung dieser Phase könnte durch Konformationsänderungen der Alkylketten aufgrund der Drehbarkeit um die C-C-Einfachbindung bedingt sein. Diese Rotation führt zum Einbau von "gauche"-Bindungen, durch eine zusätzliche Kippung der Ketten um einen Winkel ψ erhält man eine helixförmige Struktur. Für Polytetrafluorethylen (PTFE) wird diese Struktur in der Literatur beschrieben (42); an anderer Stelle findet sich dagegen der Hinweis, daß PTFE anti-Konformation der Alkylketten besitzt (43).

Da jedoch diese möglichen Konformationsänderungen die Alkylkette von $C_4F_9SO_3H$ nur um ca. $0.14 \text{ \AA}$ verkürzen würden, müssen die unterschiedlichen Schichtaufweitungen im Bereich der 1. Stufe durch Änderungen der Neigungswinkel der Ketten bezüglich der Kohlenstoffebenen bedingt sein.

Aufgrund der röntgenographischen Daten wird deshalb für die 1. Stufe der Einlagerungsverbindung, deren Identitätsperiode $17.73 \text{ \AA}$ beträgt, die in Abbildung 21 dargestellte Struktur vorgeschlagen. Der Neigungswinkel der Kette beträgt ca. 45° .

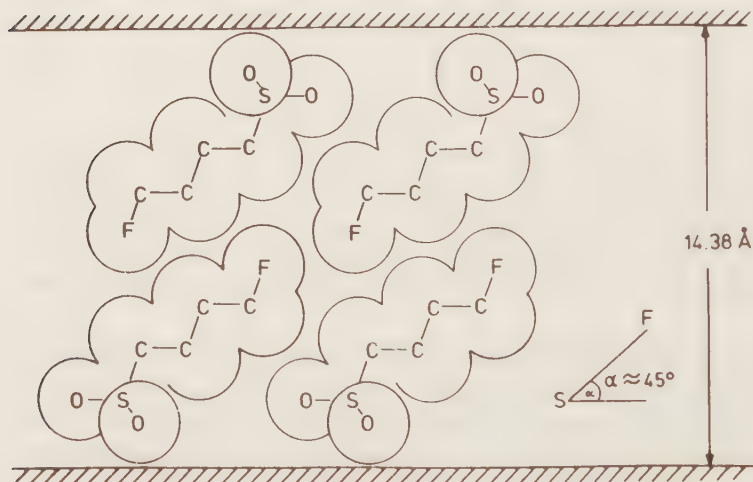
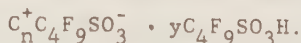


Abb.21 Modellvorschlag für die Struktur der 1. Stufe
 $C_n^+C_4F_9SO_3^- \cdot yC_4F_9SO_3H$; $n > 27$

Bei der elektrochemischen Oxidation von Graphit in $C_4F_9SO_3H$ entstehen Verbindungen mit der allgemeinen Stöchiometrie



In Abschnitt 3.2.2 wurde die Analogie der Systeme $C_4F_9SO_3^-/CH_3CN/Graphit$ und glimmerartige Schichtsilicate/n-Alkylammonium-Ionen aufgezeigt.

Weiss (35) untersuchte auch die Quellung der n-Alkylammonium-Montmorillonite in n-Alkylverbindungen der gleichen Kettenlänge wie das eingelagerte Ion. Er kam dabei zu folgenden Ergebnissen:

- i) die Ladung der Silicatschichten hat keinen Einfluß mehr auf die Schichtaufweitung;
- ii) die Summe aus Zahl der eingelagerten Ionen und Neutralmoleküle ist konstant;
- iii) die eingelagerten Moleküle sind in einer bimolekularen Schicht zwischen den Silicatschichten angeordnet. Die Längsachsen der Alkylketten stehen dabei senkrecht auf den Silicatschichten; unter bestimmten Bedingungen lassen sich auch Verbindungen nachweisen, bei denen die Alkylketten geneigt sind.

Führt man die in Abschnitt 3.2.2 gezeigte Analogie konsequent weiter, müßten beim System $C_4F_9SO_3(H)/Graphit$ ähnliche Resultate erhalten werden.

Bei den Graphitsalzen ist die Ladungsdichte der Kohlenstoffschichten in der 1. Stufe doppelt so groß wie in den übrigen Stufen. Unter der Annahme, daß die Schichtaufweitung von der Ladungsdichte unabhängig ist (siehe Punkt i)), ergeben sich für die in den Abbildungen 20 und 21 vorgestellten Strukturmodelle die in Tabelle 9 aufgelisteten Identitätsperioden höherer Stufen.

Stufe	I_c [Å] berechnet	I_c [Å] beobachtet	signifikanter Punkt
1	20.99	20.99 ± 0.08	K
1		17.73 ± 0.07	I
2	24.34	24.35 ± 0.06	G
2		21.11 ± 0.11	E, F
3	27.69	27.64 ± 0.17	C
3		24.43	
4	31.04		
4		27.78	
*) Werte aus Tabelle 5 übernommen			

Tab.9 Ausgehend von Abb.20 und Abb.21 berechnete Identitätsperioden höherer Stufen der Einlagerungsverbindungen von $C_4F_9SO_3(H)$ in Graphit.

Die experimentell ermittelten Werte zeigen, daß an den Punkten K (1. Stufe) und G (2. Stufe) die Schichtaufweitungen gleich groß sind, obwohl sich die Ladungsdichten der Kohlenstoffschichten an diesen Punkten um den Faktor 2 unterscheiden; die gleichen Verhältnisse findet man an den korrespondierenden Punkten I und E, F. Diese Ergebnisse sind denen bei den Systemen Alkylammonium-Ionen/Alkylamine/glimmerartige Schichtsilicate analog (35).

Im Existenzbereich reiner Stufen ist dagegen der Neigungswinkel abhängig von der Ladungsdichte, wie die unterschied-

lichen Schichtaufweitungen an den Punkten I und K (1. Stufe) und E, F und G (2. Stufe) zeigen. Dieses Resultat steht im Gegensatz zu den oben angeführten Beobachtungen.

Können diese unterschiedlichen Ergebnisse miteinander in Einklang gebracht werden?

Die in Tabelle 10 aufgelisteten Resultate der Fluor-Bestimmungen zeigen, daß das Verhältnis $C_{\text{Graphit}} / (C_4F_9SO_3^- + C_4F_9SO_3H)$ im Bereich der reinen 1. Stufe nicht konstant war. Man kann den Trend erkennen, daß das Verhältnis in diesem Bereich abnahm, d.h., es wurden zusätzlich fluorhaltige Teilchen eingelagert. Dies ist ein prinzipieller Unterschied zum System Alkylammonium-Ionen/Alkylamin/Montmorillonit.

Eine solche Zunahme der Packungsdichte innerhalb eines Einstufengebietes wurde von anderen Autoren bei der 2. Stufe der Graphit-Schwefelsäureverbindung beobachtet (39,44).

Einwaage Graphit [mg]	bestimmte Fluormenge [mg]	Oxidations- grad Graphit	HX/X ⁻	$C_{\text{Graphit}} /$ (HX + X ⁻)
1.25	2.41	C_{28}^{+1}	2.79	7.38
0.93	1.72	$C_{26.3}^{+}$	2.42	7.70
9.12	19.32	C_{26}^{+}	2.87	6.72
1.70	3.52	$C_{24.3}^{+}$	2.53	6.88
3.00	6.32	$C_{23.6}^{+}$	2.49	6.76
1.71	1.75	$C_{46.2}^{+}$	2.32	13.91

Tab.10 Zusammenstellung der Ergebnisse der Fluor-Bestimmungen

Erhöhung der Packungsdichte bedeutet, daß mehr Säuremoleküle und Anionen zwischen den Kohlenstoffschichten eingelagert werden. Dies ist nur möglich, wenn sich die Neigungswinkel der Alkylketten bezüglich der Graphitschichten vergrößern.

Aufgrund der Fluoranalysen kann geschlossen werden, daß im Gebiet der reinen Stufen die Erhöhung der Zahl der eingelagerten Species hauptsächlich durch die zusätzliche Aufnahme von Säureanionen erfolgt; das Verhältnis $C_4F_9SO_3H/C_4F_9SO_3^-$ nimmt in diesem Bereich von ca. 2.8 auf ca. 2.5 ab.

Man mag einwenden, daß die Erhöhung der Anionenzahl auch durch den Prozeß



stattfinden könnte, wie von Métrot und Fischer (45) für den Bereich der 2. Stufe der Graphit-Schwefelsäureverbindung vorgeschlagen, dann müßte jedoch das Verhältnis von $C_{\text{Graphit}}/(HX + X^-)$ konstant sein.

Der zusätzliche Einbau fluorhaltiger Teilchen im Einstufengebiet führt jedoch zu keiner Erhöhung der Dichte der eingelagerten Schichten, da gleichzeitig eine Schichtaufweitung stattfindet.

Zieht man die ungefähren stöchiometrischen Zusammensetzungen der Verbindung in Betracht

$C_{28}^+C_4F_9SO_3^- \cdot 2.8 \quad C_4F_9SO_3H$ für die Phase mit $I_c = 17.73 \text{ \AA}$
und $C_{24}^+C_4F_9SO_3^- \cdot 2.5 \quad C_4F_9SO_3H$ für die Phase mit $I_c = 20.99 \text{ \AA}$,

so lassen sich, unter Berücksichtigung der Ladungsäquivalenzfläche der Kohlenstoffschichten ($C_{24}^+ = 62.88 \text{ \AA}^2$), folgende Dichten der eingelagerten Schichten abschätzen:

am Punkt I (C_{28}^+) : $\bar{\sigma} = 1.17 \text{ g/cm}^3$ **)

am Punkt K (C_{24}^+) : $\bar{\sigma} = 1.57 \text{ g/cm}^3$ *)

Der Vergleich mit der Dichte der freien Säure ($\bar{\sigma} \approx 1.81 \text{ g/cm}^3$) zeigt, daß die eingelagerten Schichten am Punkt I relativ dick gepackt sind.

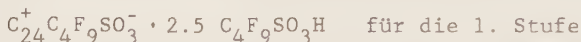
Die Dichteabnahme zwischen I und K ist ein Indiz dafür, daß die Triebkraft der zusätzlichen Aufnahme fluorhaltiger Teilchen in diesem Bereich der Gewinn an Gitterenergie ist, da die van-der-Waals-Wechselwirkung der Alkylketten untereinander bei Dichteabnahme verringert wird. Hieraus kann wiederum gefolgert werden, daß Überwiegend Anionen zusätzlich eingelagert werden.

Zusammenfassung

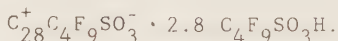
1. Es wurden zwei Strukturmodelle für die Einlagerungsverbindungen von $C_4F_9SO_3(H)$ in Graphit vorgestellt, die sich im Neigungswinkel zwischen Alkylketten und Kohlenstoffschichten unterscheiden; die Abhängigkeit des Winkels von der Anionenpackungsdichte wurde festgestellt.
2. Ausgehend von diesen Strukturmodellen konnten die an signifikanten Punkten der Einlagerungsdiagramme gemessenen Schichtabstände zwanglos erklärt werden.
3. Analogien und prinzipielle Unterschiede in den Systemen $C_4F_9SO_3H$ /Graphit und n-Alkylammonium-Ionen/n-Alkylamin/Montmorillonit wurden diskutiert.

*) Hierbei sind die unterschiedlichen Molmassen von $C_4F_9SO_3H$ und $C_4F_9SO_3^-$ nicht berücksichtigt; für die Molmasse wurde jeweils der Wert 300.1 eingesetzt.

4. Fluor-Analysen gestatteten die Bestimmung der ungefähren stöchiometrischen Zusammensetzung dieser Einlagerungsverbindungen:



Für die "Zwischenverbindung" der 1. Stufe (Punkt I) erhält man



3.3.7 Reduktionsversuche; wiederholte Oxidations-Reduktionszyklen

Im Idealfall sind Einlagerungsreaktionen vollständig reversibel. Dieser Fall wird bei den Graphit-Einlagerungsverbindungen nur sehr selten beobachtet. Im allgemeinen findet man nach der Auslagerungsreaktion noch einen merklichen Anteil eingelagerter Species, der inselartig zwischen den Kohlenstoffschichten verteilt ist. Es besteht dabei noch elektrostatische Wechselwirkung zwischen eingelagerten Teilchen und Kohlenstoffschichten, worauf zum Beispiel die erhöhte elektrische Leitfähigkeit hinweist.

Der Anteil an Intercalat in diesen "residue compounds" hängt dabei im wesentlichen von folgenden Faktoren ab:

Teilchengröße des Graphitmaterials, Art der Wechselwirkung zwischen eingelagerten Species und Kohlenstoffschichten, Diffusion und Keimbildung in den Schichten und von den Bedingungen der Auslagerungsreaktion. Außerdem spielt die Perfektion des Wirtsgitters eine entscheidende Rolle.

In den Graphitsalzen ist die Wechselwirkung zwischen eingelagerter Substanz und Kohlenstoffschicht fast ausschließlich

elektrostatischer Natur, d.h., die Ausbildung "irreversibler" Bindungen (irreversibel unter den Bedingungen der Auslagerungsreaktion) zwischen Intercalat und Wirtsgitter findet nicht statt.

Eine vollständige Auslagerung bis zur Stufe des reinen Graphits ist dann zu erwarten, wenn die Reaktionsgeschwindigkeit nicht von der Größe der Diffusionskoeffizienten der eingelagerten Species bestimmt wird; für die elektrochemische Reaktionsführung bedeutet dies, daß die Prismenstromdichten klein sein müssen.

Beim betrachteten System $C_4F_9SO_3H$ /Graphit war aufgrund der Dilatometeruntersuchungen zu erwarten, daß eine vollständige Entfernung der eingelagerten Schichten nicht möglich ist. Die durchgeführten Experimente erhärteten diese Vermutung: nach einem vollständigen Oxidations- und Reduktionszyklus zeigten die Röntgenaufnahmen in allen Fällen das Vorliegen von Anteilen einer Einlagerungsverbindung an; der (002)-Reflex des Graphits war deutlich zu etwas höheren d-Werten verschoben, die (hkl)-Reflexe waren verbreitert.

Das Diagramm eines vollständigen Zyklus mit galvanostatischer Reaktionsführung ist in Abbildung 22 gezeigt.

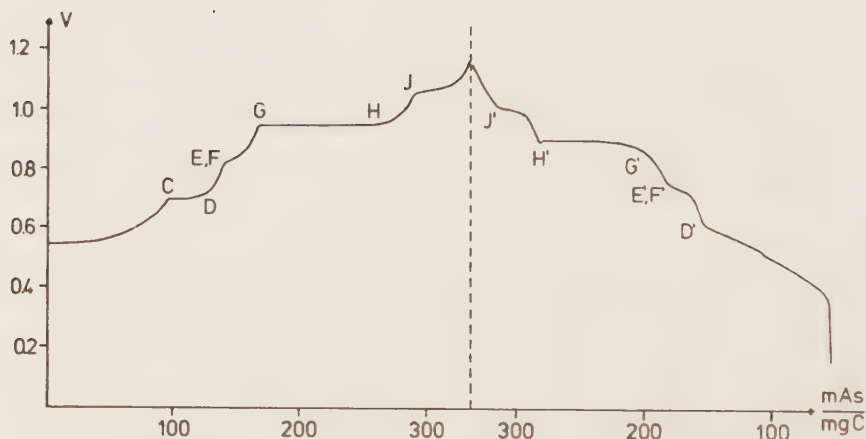


Abb.22 Einlagerungs- und Auslagerungskennlinie für die galvanostatische Reaktionsführung beim System $C_4F_9SO_3H$ /Graphit

Eine Zuordnung signifikanter Punkte des Reduktionsteils zu korrespondierenden Punkten im Oxidationsteil ist nur bis zum Beginn der Stufenumwandlung von der 2. zur 3. Stufe (Punkt D') möglich.

Bei der Auslagerungsreaktion erscheinen die Knick- und Wendepunkte im Vergleich zum Oxidationsteil zu früh und sind charakteristisch zu tieferen Potentialwerten verschoben.

Das zu frühe Erscheinen signifikanter Punkte ist ein Hinweis auf die Bildung von "residue compounds", d.h., ein Teil der Oxidationsreaktion ist irreversibel.

Die Potentialverschiebungen sind auf Überspannungsphänomene

zurückzuführen, die von diffusionsbedingten Konzentrationsgradienten im Festkörper verursacht werden; offensichtlich ist bei der Auslagerung die Diffusion der fluorhaltigen Teilchen aus den Schichten behindert.

Vergleicht man im Reduktionsteil die Ladungsumsätze verschiedener Umwandlungen miteinander, so fällt auf, daß das Plateau $H' \longrightarrow G'$ ($\hat{=}$ Übergang 1. $\longrightarrow$ 2. Stufe) viel stärker verkürzt ist als die Bereiche $I' \longrightarrow H'$ und $G' \longrightarrow D'$, die Gebiete reiner Stufen repräsentieren.

Diese Beobachtung stützt die in den vorangegangenen Abschnitten behandelten Überlegungen zum Ablauf der Einlagerungsreaktion. Insbesondere erhärtet sie die Aussage, daß die Änderungen der Anionendichte in den Gebieten reiner Stufen nahezu vollständig reversibel sind.

Bei der Umwandlung der 1. in die 2. Stufe muß die Hälfte aller besetzten Schichtzwischenräume geleert werden. Soll dieser Vorgang vollständig ablaufen, muß die Mobilität der Säuremoleküle in den Schichten groß sein. Dies ist beim betrachteten System nicht der Fall, das Plateau $H' \longrightarrow G'$ ist deshalb verkürzt.

Da das Diagramm ab Punkt D' einen fast kontinuierlichen Potentialabfall zeigt, muß man annehmen, daß die weitere Auslagerungsreaktion ab der 2. Stufe nicht über definierte höhere Stufen abläuft; dies steht in Einklang mit den Ergebnissen der Dilatometeruntersuchungen (vgl. Abschnitt 3.3.4).

Die Ladungsausbeute im Reduktionsteil beträgt ca. 85%. Die zur vollständigen Auslagerung erforderliche Spannung unterschreitet die Zersetzungsspannung des Elektrolyten, worauf der steile Potentialabfall am Ende der Auslagerungsreaktion hinweist.

Eine detailliertere Darstellung der ablaufenden Auslagerungsreaktionen sollte die potentiodynamische Prozeßführung ermöglichen.

In Abbildung 23 auf Seite 99 ist das Diagramm eines Einlagerungs-Auslagerungszyklus dargestellt.

Vergleicht man die Ladungsumsätze im Oxidations- und Reduktionsteil, so sieht man, daß praktisch bis zur Auslagerung der 3. Stufe ($\hat{=}$ Punkt C') die Reaktionen vollständig reversibel waren. Dieser Befund überrascht umso mehr, wenn man berücksichtigt, daß bei potentiodynamischer Reaktionsführung die Prismenstromdichten höher liegen als bei der Auslagerung mit konstantem Strom. Eine Erklärung für diese Beobachtung kann nicht gegeben werden.

Die Auslagerung ab der 3. Stufe verläuft wiederum ohne Bildung höherer Stufen. Die ermittelten "Restladungen" am Ende eines Gesamtzyklus entsprachen einem mittleren formalen Oxidationsgrad des Graphits von ca. C_{150}^+ ; auch bei dieser Prozeßführung war die Einlagerung nicht vollständig reversibel.

Zusätzlich wurden noch Experimente durchgeführt, bei denen die Reaktion im Auslagerungsteil an signifikanten Punkten unterbrochen wurde; die Proben wurden anschließend mittels Röntgenaufnahmen charakterisiert.

Die in Tabelle 11 aufgelisteten Ergebnisse zeigen die hervorragende Übereinstimmung mit den im Oxidationsteil gemessenen Schichtaufweitungen.

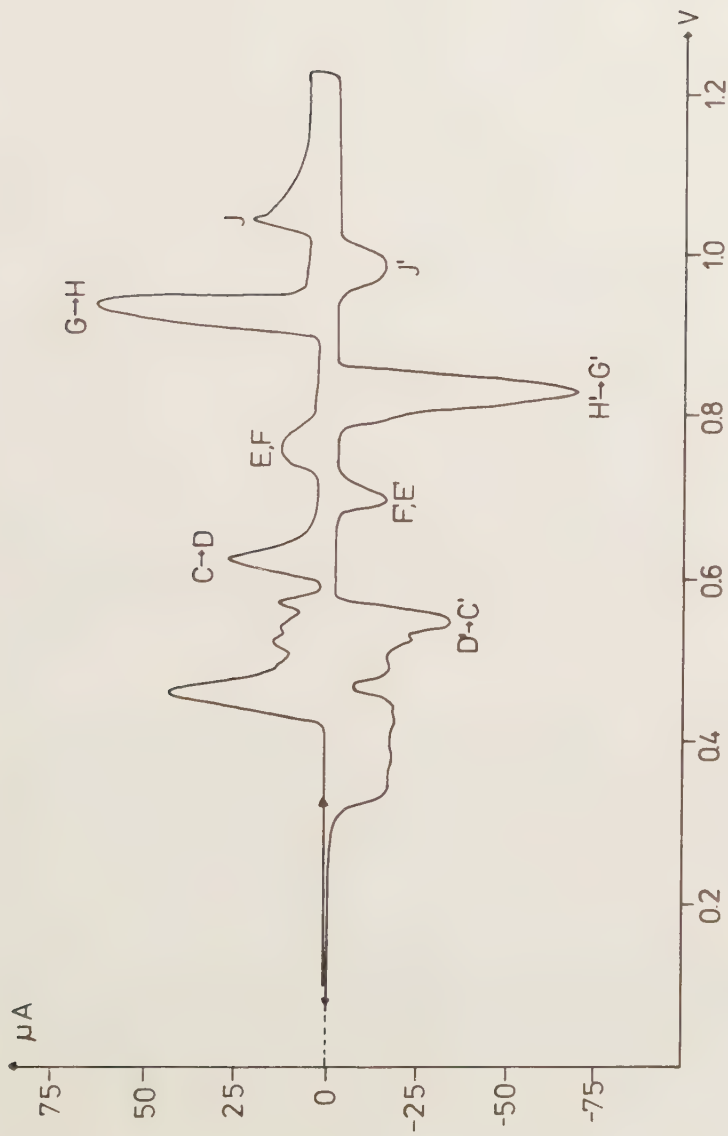


Abb. 23 "CV"-Diagramm für die Oxidation und Reduktion von Graphit in $C_4F_9SO_3H$; Polarisationgeschwindigkeit: $v = 0.006 \text{ mV/s}$

signifikanter Punkt	Stufe	I_c [Å]	I_c [Å] ^{*)} im Ox.-teil
I'	1	17.77	17.77
G'	2	24.34	24.35
E', F'	2	21.11	20.97
*) Werte aus Tabelle 6 übernommen			

Tab.11 I_c -Werte an signifikanten Stellen des Reduktions-
teils

Anmerkung

Obwohl das Diagramm zeigt, daß am Punkt C' im Reduktionsteil eine reine 3. Stufe vorliegen müßte, gelang es nicht, diese röntgenographisch eindeutig nachzuweisen (die gleichen Schwierigkeiten ergaben sich für Punkt C im Oxidationsteil).

Wiederholte Oxidations-Reduktionszyklen

Bei diesen Versuchen sollte überprüft werden, ob die nach dem ersten Vollzyklus gebildeten "residue compounds" einen Einfluß auf eine erneute Einlagerungsreaktion haben und ob Änderungen in der Gestalt der Diagramme festgestellt werden können.

In Abbildung 31 auf Seite 102 ist das Diagramm für zwei aufeinanderfolgende Zyklen dargestellt, das Diagramm des anschließend durchgeführten dritten Zyklus ist wegen der

besseren Übersichtlichkeit nicht mitdargestellt; im dritten Zyklus waren die Strompeaks noch weiter zu tieferen Potentialwerten verschoben, das Aussehen des Diagramms war mit dem des zweiten Zyklus identisch.

Auffällig ist, daß die Potentialwerte gleicher Phasenumwandlungen beim zweiten und dritten Zyklus im Vergleich zum ersten Zyklus signifikant zu tieferen Potentialwerten verschoben sind. Die Ursachen dieser Verschiebungen sind im Oxidationsteil und Reduktionsteil verschieden.

Es ist von der Einlagerung in wenig geordnete Kohlenstoffmaterialien bekannt, daß für die erstmalige Einlagerung eine Zusatzspannung aufgebracht werden muß, um zum Beispiel Vernetzungen zwischen den Kohlenstoffebenen aufzubrechen (13,49). Es handelt sich dabei um einen thermodynamisch bedingten Effekt und nicht um eine kinetisch bedingte Überspannung. Man muß annehmen, daß eine solche Zusatzspannung auch bei Madagaskar-Graphit aufgebracht werden muß, wenngleich sie aufgrund dessen guter Kristallinität relativ gering ist. Im Vergleich zum ersten Zyklus war beim zweiten Zyklus der Beginn der Einlagerungsreaktion um ca. 50 mV zu tieferen Potentialwerten verschoben und, beim dritten Zyklus um ca. 80 mV.

Die Potentialverschiebungen im Reduktionsteil sind dagegen auf Überspannungsphänomene aufgrund der behinderten Diffusion der eingelagerten Teilchen zurückzuführen. Als Beweis dafür kann die Beobachtung dienen, daß die Potentialdifferenzen zwischen korrespondierenden Übergängen im Oxidationsteil und im Reduktionsteil für alle drei Zyklen nahezu konstant waren.

Beim zweiten und dritten Zyklus sind die Diagramme im frühen Stadium der Einlagerungsreaktion (vor der 3. Stufe) weniger gut aufgelöst als beim ersten Zyklus. Dies ist wahrscheinlich auf den Einfluß der "residue compounds" zurückzuführen.

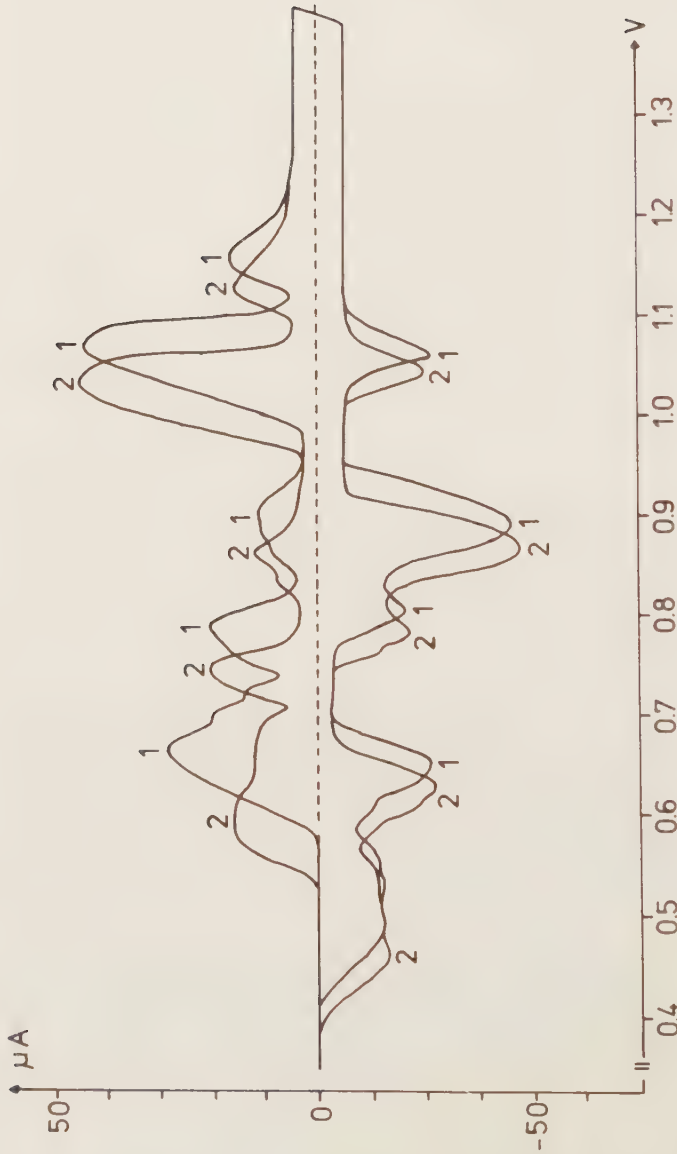


Abb. 31 "CV"-Diagramme für zwei aufeinanderfolgende Vollzyklen beim System Madagaskar-Graphit/C₄F₉SO₃H; 2.19 mg Graphit, $v = 0.01 \text{ mV/s}$, $T = \text{RT}$. Die Zahlen 1 und 2 markieren die Peaks des 1. bzw. 2. Zyklus

Vergleicht man die Ladungsumsätze der drei Zyklen miteinander, so stellt man folgendes fest:

- i) der Oxidationsgrad des Graphits am Ende des ersten Oxidationsteilzyklus entspricht C_{24}^+ ;
- ii) am Ende des ersten Gesamtzyklus entspricht die Restladung einer Stöchiometrie von ca. C_{130}^+ ;
- iii) der Ladungsumsatz der zweiten Einlagerungsreaktion ist kleiner als für C_{24}^+ erforderlich, addiert man jedoch die Restladung des ersten Zyklus hinzu, erhält man die Stöchiometrie C_{24}^+ ;
- iv) die Restladung am Ende des zweiten Zyklus entspricht ca. C_{100}^+ ;
- v) die Summe aus Ladungsumsatz der dritten Einlagerungsreaktion und Restladung am Ende des zweiten Zyklus entspricht wiederum der Stöchiometrie C_{24}^+ ;
- vi) am Ende des dritten Zyklus beträgt die Restladung ca. C_{95}^+ .

Eine Erklärung der Beobachtung, daß bei wiederholten Einlagerungs-Auslagerungsreaktionen der Anteil an "residue compounds" zunimmt, kann nicht gegeben werden.

Die Ergebnisse liefern einen Hinweis, daß die Wechselwirkung zwischen eingelagerter Schicht und Kohlenstoffschicht in den "residue compounds" der der "echten" Einlagerungsverbindung vergleichbar ist.

Zusammenfassung

1. Es konnte gezeigt werden, daß die Einlagerungsreaktion von $C_4F_9SO_3H$ in Madagaskar-Graphit bei elektrochemischer Reaktionsführung nicht vollständig umkehrbar ist. Am Ende eines Einlagerungs-Auslagerungszyklus erhält man ein

Produkt, das röntgenographisch neben viel freiem Graphit auch Anteile höherer Stufen der Einlagerungsverbindung enthält.

2. Bei wiederholten Vollzyklen konnte beobachtet werden, daß der Anteil an Restverbindungen mit jedem Zyklus zunahm, während bei der Einlagerung immer der gleiche Oxidationsgrad des Graphits erhalten wurde.
3. Es gibt Hinweise, daß auch bei Madagaskar-Graphit für die erstmalige Einlagerung eine Zusatzspannung aufgebracht werden muß.
4. Die behinderte Diffusion der eingelagerten Teilchen aus den Schichten führt zu Überspannungssphänomenen im Reduktionsteil. Die Potentialwerte korrespondierender Übergänge werden zu niedrigeren Werten verschoben.
5. Die Ladungsumsätze vergleichbarer Phasenumwandlungen stimmen bei potentiodynamischer Prozeßführung bis zur 3. Stufe besser überein als bei galvanostatischer Reaktionsführung.
6. Für die 1. und 2. Stufe der Einlagerungsverbindung konnten die im Oxidationsteil bestimmten Schichtabstände voll bestätigt werden.

3.3.8 Temperaturabhängige Messungen

Beim System Schichtsilicat/n-Alkylammonium-Ionen/n-Alkanol ist die resultierende Schichtaufweitung temperaturabhängig. Mit steigender Temperatur beobachtet man charakteristische Verringerungen, die von bestimmten Rotationsisomeren der Alkylketten verursacht werden (46,47).

Anstelle der energetisch günstigsten **anti-** Konformation können in den Ketten aufgrund deren freien Drehbarkeit um die C-C-Bindungen "gauche"-Bindungen eingebaut werden, was

zu einer signifikanten Verkürzung der Ketten führt. Eine Abnahme des Schichtabstandes wird beobachtet, wenn in mehreren benachbarten Alkylketten "gauche"-Bindungen eingebaut werden; es entstehen sogenannte "Kinken- und Gaucheblöcke"*) . Mit steigender Temperatur können mehr, energetisch eigentlich ungünstige "gauche"-Bindungen eingebaut werden. Röntgenographische Untersuchungen zeigen, daß die Schichtaufweitung mit steigender Temperatur abnimmt.

Obwohl bei einer Kettenlänge von vier C-Atomen die Wahrscheinlichkeit der Ausbildung von Kinkblockstrukturen relativ gering erschien, sollte geprüft werden, ob sich die Kennlinien der elektrochemischen Oxidation und Reduktion von Graphit in $C_4F_9SO_3H$ bei Temperaturerhöhung verändern.

3.3.8.1 Galvanostatische Reaktionsführung

Verglichen mit den Untersuchungen bei Raumtemperatur konnten keine wesentlichen Unterschiede in der Gestalt der Diagramme festgestellt werden. Der genaue Kurvenverlauf dagegen war nicht identisch.

Folgende Änderungen wurden beobachtet:

- i) die Diagramme zeigen für Temperaturen $T \geq 50^\circ C$ einen zusätzlichen Wendepunkt im Bereich der reinen 3. Stufe;
- ii) liegen die Temperaturen bei der Einlagerung über $40^\circ C$, so treten die signifikanten Punkte D bis K ($\hat{=}$ Beginn des Gebietes der reinen 2. Stufe bis zur 1. Stufe) später auf, d.h., die Stöchiometrien $C_n^+C_4F_9SO_3^-$ bestimmter Stufen sind zu niedrigeren Werten von n verschoben.

*) Über die Nomenklatur der "Kinken" und über deren Bildungsmechanismus informiere man sich in Lit. (47).

Wie können diese Beobachtungen erklärt werden?

Mit steigender Temperatur vergrößern sich die Diffusionskoeffizienten der eingelagerten Teilchen. Die Überspannungsterme der Diffusion werden kleiner; hieraus resultiert, daß die Einlagerung näher am Gleichgewicht abläuft. Durch die bessere und wahrscheinlich auch schnellere Gleichgewichtseinstellung werden die Diagramme besser aufgelöst, so daß auch Vorgänge vor der 3. Stufe dargestellt werden können.

Die im Vergleich zur Einlagerung bei Raumtemperatur höheren "formalen" Oxidationsgrade des Graphits für die 1. und 2. Stufe sind ziemlich sicher durch eine parasitäre Nebenreaktion verursacht. Es gibt gewichtige Gründe, die für diese Annahme sprechen; sie werden an späterer Stelle dieses Abschnittes behandelt.

In Abbildung 24 ist die Einlagerungskennlinie für den Übergang von der 4. zur 1. Stufe dargestellt; die Einlagerungstemperatur betrug 50°C.

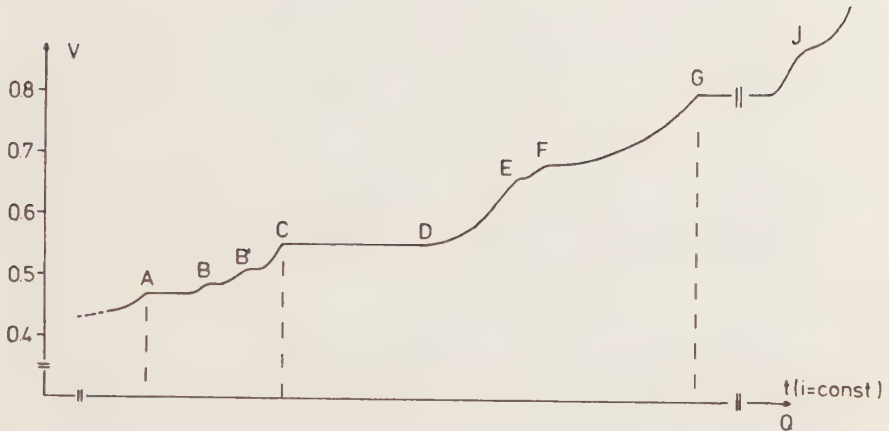


Abb.24 Diagramm für die galvanostatische Oxidation von Madagascar-Graphit in $C_4F_9SO_3H$; $T = 50^\circ C$.

Die Notation signifikanter Punkte erfolgte wie bei den Versuchen bei Raumtemperatur (vgl. Abb.13)

Man erkennt die verbesserte Auflösung des Diagramms. Die Punkte B und B' können analog zu den Punkten E und F im Bereich der 2. Stufe behandelt werden. Röntgenaufnahmen zeigten, daß an den Punkten B und B' keine Produkte mit einheitlichen Identitätsperioden vorlagen. Da jedoch überwiegend Anteile einer Phase mit $I_c \approx 24.4 \text{ \AA}$ vorlagen, erscheint die getroffene Zuordnung plausibel.

Vergleicht man die Ladungsumsätze der Übergänge von der 4. zur 3. Stufe und von der 3. zur 2. Stufe, so sieht man, daß der letztere einen viel zu hohen Ladungsumsatz aufweist. Der Übergang von der 2. zur 1. Stufe ist noch mehr verlängert,

man kann jedoch deutlich den Wendepunkt I im Gebiet der reinen 1. Stufe erkennen. Aus Platzgründen wurde auf eine graphische Darstellung des gesamten Überganges verzichtet. Diese Erhöhungen der Ladungsumsätze sind auf eine konkurrierende Nebenreaktion zurückzuführen, die nicht mit der eigentlichen Einlagerungsreaktion zusammenhängt. Der Anteil der Nebenreaktion am Gesamtladungsumsatz nimmt dabei mit steigender Temperatur zu, wie die Werte in Tabelle 12 verdeutlichen.

Für die 1. Stufe wurde dabei der Oxidationsgrad des Punktes I herangezogen, da wegen der Nebenreaktion Punkt K nicht genau festgelegt werden konnte.

Temp. [°C]	C_n^+ 3. St.	C_n^+ 2. St.	C_n^+ 1. St.
20	85.1	48.0	28.1
35	85.1	48.0	28.3
45	83.1	46.6	26.2
50	82.5	43.9	23.4
60	82.3	43.4	23.0

Tab.12 Formale Oxidationsgrade der Stufen 1 - 3 für verschiedene Temperaturen

Für die Annahme, daß die höheren Ladungsumsätze bei der Bildung der einzelnen Stufen durch eine konkurrierende Nebenreaktion verursacht sind und nicht durch eine Erhöhung des

Oxidationsgrades des Graphits sprechen folgende Argumente:

1. Die prozentualen Erhöhungen der Ladungsumsätze bei der Bildung der 1., 2. und 3. Stufe sind nicht konstant, sondern sie nehmen von der 1. zur 3. Stufe hin ab. Würde eine Temperaturerhöhung tatsächlich zu einer Vergrößerung der Ladungsmengen in den Kohlenstoffebenen führen, müßten die prozentualen Erhöhungen für alle Stufen den gleichen Wert haben.
2. Die Erhöhung des Oxidationsgrades müßte ein reversibler Vorgang sein. Wie die Ergebnisse der potentiodynamischen Reaktionsführung zeigen (vgl. Abschnitt 3.3.8.2) ist dies eindeutig nicht der Fall.
3. Eine erhöhte Anionendichte sollte nach dem in Abschnitt 3.3.6 Gesagten zur Folge haben, daß die Neigungswinkel der Alkylketten größer werden, was zu einer größeren Schichtaufweitung führen würde. In allen Fällen wurden jedoch für die 1., 2. und 3. Stufe Produkte erhalten, deren Identitätsperioden mit denen der bei Raumtemperatur gebildeten Produkte identisch waren.

Die höheren formalen Oxidationsgrade können auch nicht auf die Bildung von Graphitoxid zurückgeführt werden, da Graphitoxid nur in wasserhaltigen Säuren gebildet werden kann. Trotzdem sei an dieser Stelle kurz auf dessen Bildung eingegangen.

Die konventionelle Darstellungsmethode für Graphitoxid ist die Oxidation von Graphit durch starke Oxidationsmittel in wasserhaltigen Brønsted-Säuren (50,51,52). Als Endprodukt erhält man ein nicht mehr leitendes Material mit hohem Oxidationsgrad des Graphits, die idealisierte Stöchiometrie ist $C_8O_2(OH)_2$.

Überschreitet man bei der elektrochemischen Oxidation von Graphit in wasserhaltigen Säuren den maximal möglichen

ionischen Charge Transfer, so führt diese Überoxidation nur noch zu Produkten mit kovalentem Bindungsanteil. Der maximal mögliche ionische Charge Transfer nimmt dabei mit zunehmendem Wassergehalt ab (20). Der Oxidationsgrad des elektrochemisch erzeugten Graphitoxids ist jedoch geringer als der nach konventionellen Methoden dargestellten Produkte.

Während chemisch erzeugtes Graphitoxid nicht mehr zum Graphit rückreduziert werden kann, gelingt dies bei elektrochemisch dargestelltem Graphitoxid mit nahezu 100% Strom- und Materialausbeute (13). Dagegen sind die strukturellen Eigenschaften und das Quellverhalten in polaren Medien ähnlich.

3.3.8.2 Potentiodynamische Reaktionsführung

Diese Versuche bestätigten die Beobachtungen während der galvanostatischen Oxidation.

Das Aussehen der "Cyklovoltogramme" war im wesentlichen wiederum temperaturunabhängig. Für einige Details im Existenzbereich der 2. Stufe konnten jedoch Änderungen festgestellt werden, die sowohl von der Temperatur als auch vom untersuchten Probenmaterial abhängig waren.

Allgemein läßt sich folgendes sagen:

1. Bis $T = 50^{\circ}\text{C}$ unterscheiden sich die Diagramme von Madagaskar-Graphit und HOPG nicht von denen, die bei Raumtemperatur erhalten wurden.

Die aus den galvanostatischen Experimenten bekannte Nebenreaktion machte sich ab der 3. Stufe in einer linearen Verschiebung der Diagramme in Ordinatenrichtung bemerkbar. Die Nebenreaktion war durch keinen getrennten Strompeak charakterisiert.

2. Es konnte keine wesentliche Temperaturabhängigkeit des Schwellenpotentials ($\hat{=}$ Beginn der Einlagerungsreaktion) festgestellt werden. Die Potentialwerte lagen zwischen 350 und 450 mV und waren hauptsächlich von der Häufigkeit der Vorbenutzung der Bezugsselektrode abhängig. Métrot (48) fand bei der galvanostatischen Oxidation von HOPG in H_2SO_4 (ca. 96%) ein Schwellenpotential von +0.3 V gegenüber einer $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$ -Bezugsselektrode. Die Potentialdifferenzen zwischen der nachgereinigten Graphitfolie und der $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$ -Bezugsselektrode betragen:
 - 160 mV in H_2SO_4 (96%)
 - 240 mV in $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3\text{H}$.
3. Der Potentialbereich zwischen Beginn der Einlagerungsreaktion und Ende des Strompeaks I war konstant; dasselbe galt für die Bereiche bis zur 2. bzw. 3. Stufe.
4. Die höhere Mobilität der eingelagerten Teilchen führte zu einer verbesserten Auflösung der Diagramme und zu einer Abnahme der Peakbreiten (geringere Diffusionsüberspannung).
5. Die Aufspaltung B und B' im Bereich der 3. Stufe, die bei den galvanostatischen Experimenten auftrat, konnte bestätigt werden (sie war jedoch schon bei den Versuchen bei Raumtemperatur an einer sehr kleinen Stromspitze erkennbar, vgl. Abbildung 16, Seite 64).

Die Abbildungen 25 und 26 zeigen Cyklovoltagramme für die Oxidation von Madagaskar-Graphit und HOPG in $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3\text{H}$ bei $T = 50^\circ\text{C}$; für die Temperaturen $T = 60^\circ\text{C}$ und $T = 70^\circ\text{C}$ sind die charakteristischen Änderungen miteingezeichnet.

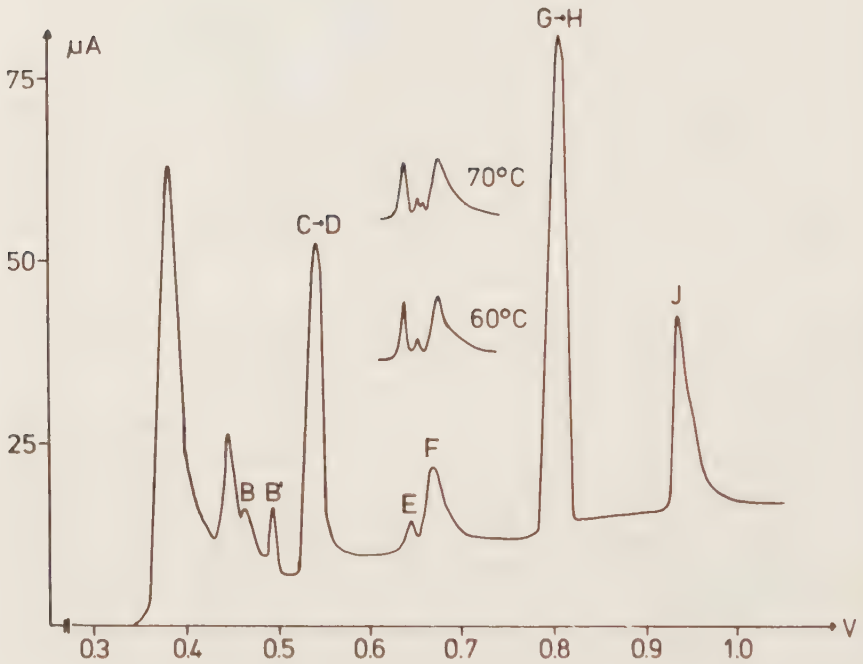


Abb.25 "CV"-Diagramm für die Oxidation von Madagascar-Flocke
in $C_4F_9SO_3H$, $T = 50^\circ C$; $v = 0.01$ mV/s

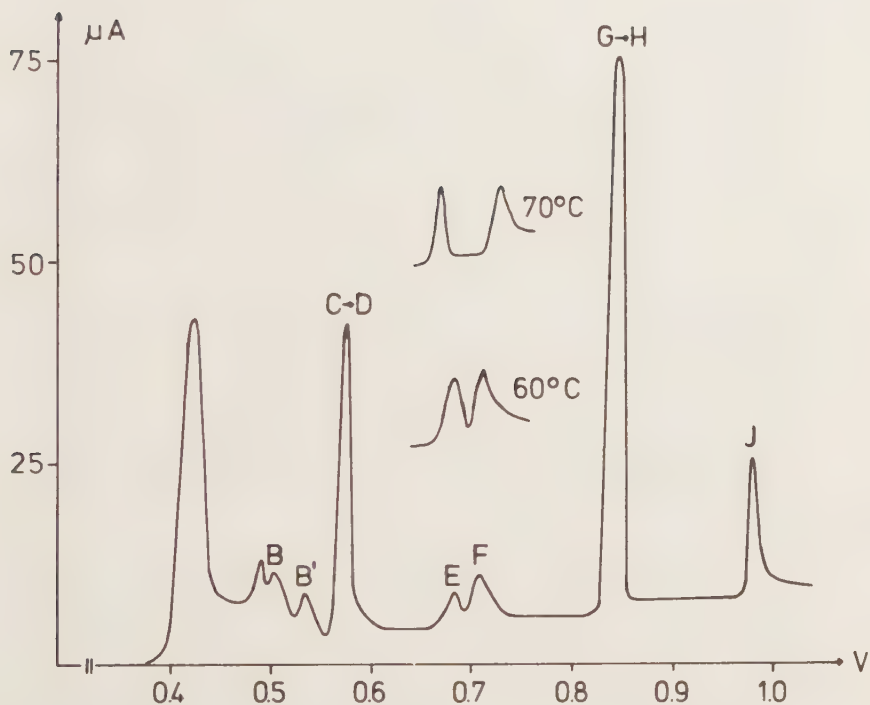


Abb.26 "CV"-Diagramm für die Oxidation von HOPG in $C_4F_9SO_3H$,
 $T = 50^\circ C$; $v = 0.01 \text{ mV/s}$

Man erkennt deutlich, wie nach dem Übergang $C \rightarrow D$ die Diagramme aufgrund der Nebenreaktion in Richtung höherer anodischer Ströme verschoben sind. Im übrigen sind, wie bereits erwähnt, keine wesentlichen Unterschiede zu den Diagrammen bei Raumtemperatur erkennbar.

Für $T = 60^{\circ}\text{C}$ erhält man bei Madagaskar-Graphit im Bereich der reinen 2. Stufe eine Aufspaltung in drei getrennte Strompeaks, bei $T = 70^{\circ}\text{C}$ ist eine Aufspaltung in vier getrennte Peaks angedeutet.

Diese zusätzlichen Aufspaltungen werden beim System HOPG/ $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3\text{H}$ bei gleichen Temperaturen nicht beobachtet. Hier kann man feststellen, daß das Verhältnis der Peakflächen E und F temperaturabhängig ist; die Gesamtfläche beider Peaks war bei allen Versuchstemperaturen jedoch gleich^{*)}. Wodurch diese unterschiedlichen Flächenverhältnisse verursacht wurden, konnte nicht geklärt werden.

Interessanterweise sind die zusätzlichen Aufspaltungen zwischen E und F bei der Oxidation von Madagaskar-Graphit im Reduktionsteil nicht mehr sichtbar. Dies ist ein Hinweis, daß sie auf irreversible Reaktionen zurückzuführen sind. An dieser Stelle muß der Begriff "irreversibel" hinsichtlich seiner Bedeutung für die elektrochemische Reaktionsführung genauer erläutert werden.

Bei den betrachteten elektrochemischen Einlagerungsreaktionen gibt es mindestens zwei verschiedene Möglichkeiten, die das Ausbleiben der zusätzlichen Aufspaltungen im Reduktionsteil erklären können:

- i) die im Oxidationsteil gebildeten Species gelangen nicht mehr zur Elektrodenoberfläche (Niederschlagsbildung, Gasentwicklung, zu geringer Konzentrationsgradient etc.) oder sind unter den Bedingungen der Auslagerungsreaktion chemisch inert;
- ii) die zusätzlichen Strompeaks werden von "Ausheilprozessen" verursacht, d.h., von der Beseitigung von Stapelfehlern; auch dann sollten sie im Reduktionsteil nicht mehr sichtbar sein.

*) kritische Anmerkung:
Die gemessene Zunahme des Ladungsumsatzes für Punkt E liegt an der Grenze des Auflösungsvermögens des Integrators, ist also mit einer gewissen Unsicherheit belastet.

Gegen die Annahme von irreversiblen Reaktionen gemäß Punkt i) lassen sich folgende Argumente anführen.

Elektrochemische Reaktionen werden wesentlich von der chemischen Zusammensetzung der Elektrodenoberfläche mitbestimmt. Da die Art der funktionellen Oberflächengruppen bei Madagaskar-Graphit und HOPG vergleichbar ist, sollten keine wesentlichen Unterschiede in ihrer Oberflächenchemie zu erwarten sein. Sollten die Reaktionen in den eingelagerten Schichten selbst erfolgen, sollte kein Unterschied zwischen den beiden Graphitmaterialien feststellbar sein.

Weiterhin sollten sich solche Reaktionen eher in einer Überlagerung der Einlagerungs- und Nebenreaktion äußern, d.h., in einer Verschiebung der Diagramme in Richtung höherer anodischer Ströme als in der Ausbildung ausgeprägter Strompeaks; (dies gilt strenggenommen nur für den Fall, daß die in der Nebenreaktion oxidierbaren Species in genügend großer Zahl vorhanden sind, um einen Konzentrationsgradienten zwischen Elektrodenoberfläche und Elektrolyt aufrecht erhalten zu können).

Eine Reaktion gemäß Punkt ii) bietet dagegen eine Erklärungsmöglichkeit für die unterschiedlichen Resultate bei Madagaskar-Graphit und HOPG.

Es ist denkbar, daß die Gitterperfektion in der für die Einlagerung entscheidenden c-Richtung bei HOPG größer ist als bei Madagaskar-Graphit (ein Maß für diese Perfektion ist der Abstand benachbarter Kohlenstoffebenen; dieser ist bei beiden Materialien im Rahmen der Auswertungsgenauigkeit identisch, vgl. Abschnitt 1.5). Sollte dies zutreffen, so würden bei der Einlagerungsreaktion, insbesondere unter den Bedingungen der potentiodynamischen Prozeßführung, bei Madagaskar-Graphit mehr Strukturfehler eingebaut werden als bei HOPG. Die zusätzlichen Aufspaltungen resultieren nach dieser Vorstellung aus "Ausheilprozessen" dieser Fehler.

Ebenso ist der umgekehrte Fall denkbar, daß die Gitterperfektion bei Madagaskar-Graphit größer ist als bei HOPG. In diesem Fall könnte man das unterschiedliche Aussehen der Cyklovaltagramme bei höheren Temperaturen damit erklären, daß die einzelnen Elektrodenprozesse bei Madagaskar-Graphit besser aufgelöst sind als bei HOPG.

Vom energetischen Standpunkt aus können die Aufspaltungen im Bereich zwischen E und F folgendermaßen gedeutet werden (dabei sind Reaktionen gemäß Punkt i) ausgeschlossen). Stromspitzen bei unterschiedlichen Potentialwerten entsprechen der Keimbildung mit nachfolgender Einlagerung an energetisch ungleichen Plätzen. Energetisch ungleiche Punkte werden im Gebiet reiner Stufen durch Fehler in der regelmäßigen Anordnung zwischen eingelagerten Schichten und Kohlenstoffschichten verursacht.

Für die weitere Diskussion wird angenommen, daß Strompeak F der Erhöhung der Anionendichte in schon besetzten Zwischenräumen zugeordnet werden kann; diese Annahme erscheint aufgrund der beschriebenen Resultate gerechtfertigt. Die zusätzlichen Stromspitzen zwischen E und F sind dann auf Einlagerungsreaktionen zurückzuführen, deren Energiebilanz günstiger ist als die Erhöhung der Anionendichte in schon besetzten Räumen.

Diese energetische Betrachtungsweise bietet eine Erklärungsmöglichkeit für die Temperaturabhängigkeit der zusätzlichen Aufspaltungen.

Eine Stützung der Annahme, daß die zusätzlichen Strompeaks durch "Ausheilprozesse" verursacht wurden, sollten die Versuche bringen, bei denen die Einlagerung von $C_4F_9SO_3H$ in Graphite verschiedenen Ordnungsgrades durchgeführt wurde.

Als Graphitmaterial dienten die zwei, sonst als Bezugsselektroden verwendeten Graphitfolien

Sigraflex Laminat F-35-10, gereinigt bei 2500°C SF 1
und Sigraflex Laminat F-35-10 SF 2.

Zusätzlich wurde noch ein "Hydrosulfat-Graphit" - G-HSO₄ - der Firma Sigri eingesetzt; dabei handelt es sich um das Zeretzungsprodukt der Einlagerungsverbindung von H₂SO₄ in Graphit S 40 der Graphitwerke Kropfmühl.

Die Bestimmung des mittleren Abstandes benachbarter Kohlenstoffebenen erlaubt eine Abschätzung des Ordnungsgrades in c-Richtung. Für die drei verwendeten Graphitmaterialien ergaben sich folgende Werte:

SF 1:	$c_o/2 = 3.354 \pm 0.003 \text{ \AA}$	↓ abnehmender Ordnungsgrad in c-Richtung
SF 2:	$c_o/2 = 3.362 \pm 0.003 \text{ \AA}$	
G-HSO ₄ :	$c_o/2 = 3.366 \pm 0.046 \text{ \AA}$	

Interessanterweise konnten von den Proben SF 2 und G-HSO₄ bei 60°C keine Einlagerungsverbindungen der Stufen 1 oder 2 erhalten werden, während bei 20°C noch die 1. Stufen erhalten wurden. Die mitaufgezeichneten Diagramme waren dabei unstrukturiert und erlaubten keine Aussagemöglichkeiten über ablaufende Elektrodenvorgänge.

Für beide Graphitmaterialien konnte daher die erhoffte Bestätigung der energetischen Betrachtungsweise nicht erhalten werden.

Für SF 1 erhielt man bei 60°C noch eine Einlagerungsverbindung der 1. Stufe. Das Cyklovoltogramm ist jedoch, wie Abbildung 27 zeigt, insbesondere für die Stufen $n \geq 2$ wenig ausgeprägt.

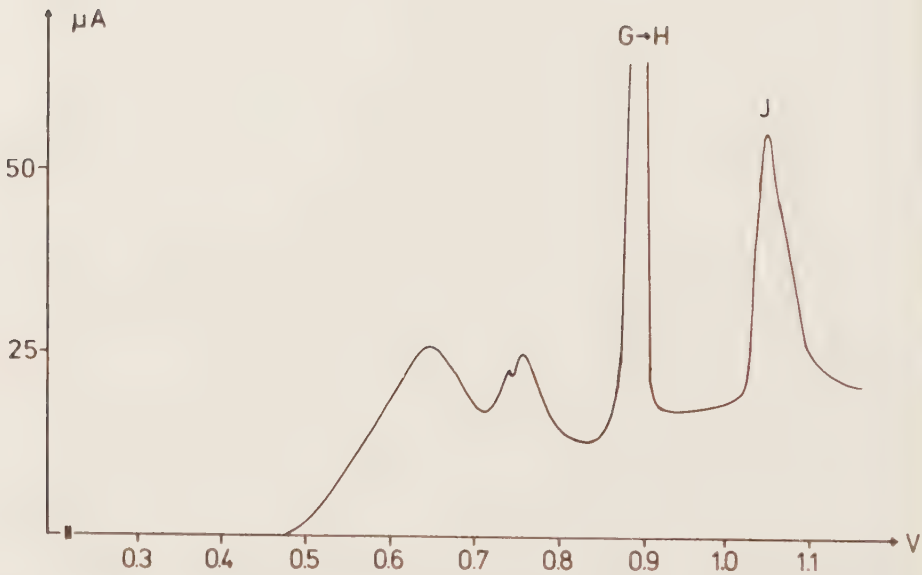


Abb.27 "CV"-Diagramm für die Einlagerung von $C_4F_9SO_3H$ in Sigraflex-Folie SF 1, $T = 60^\circ C$; $v = 0.01 \text{ mV/s}$

Der Beginn der Einlagerungsreaktion ist zu höheren Potentialwerten verschoben. Eine solche Zusatzspannung, die für die erstmalige Einlagerung in weniger geordnete Graphitmateriale aufgebracht werden muß, wird auch von anderen Autoren beschrieben (13,49).

Der Potentialbereich vom Beginn der Einlagerungsreaktion bis zur 1. Stufe ist gleich groß wie bei der Einlagerung in gut kristalline Graphite.

Leider war auch für dieses Probenmaterial die Auflösung im interessierenden Bereich der reinen 2. Stufe unzureichend, so

daß keine Rückschlüsse auf eventuell ablaufende "Ausheilvorgänge" gezogen werden konnten.

Die im Rahmen der temperaturabhängigen Messungen durchgeführten Reduktionsversuche bestätigten die besprochenen Phänomene.

In Abbildung 28 ist das Diagramm eines vollständigen Oxidations- und Reduktionszyklus für das System Madagaskar-Graphit/ $C_4F_9SO_3H$ gezeigt.

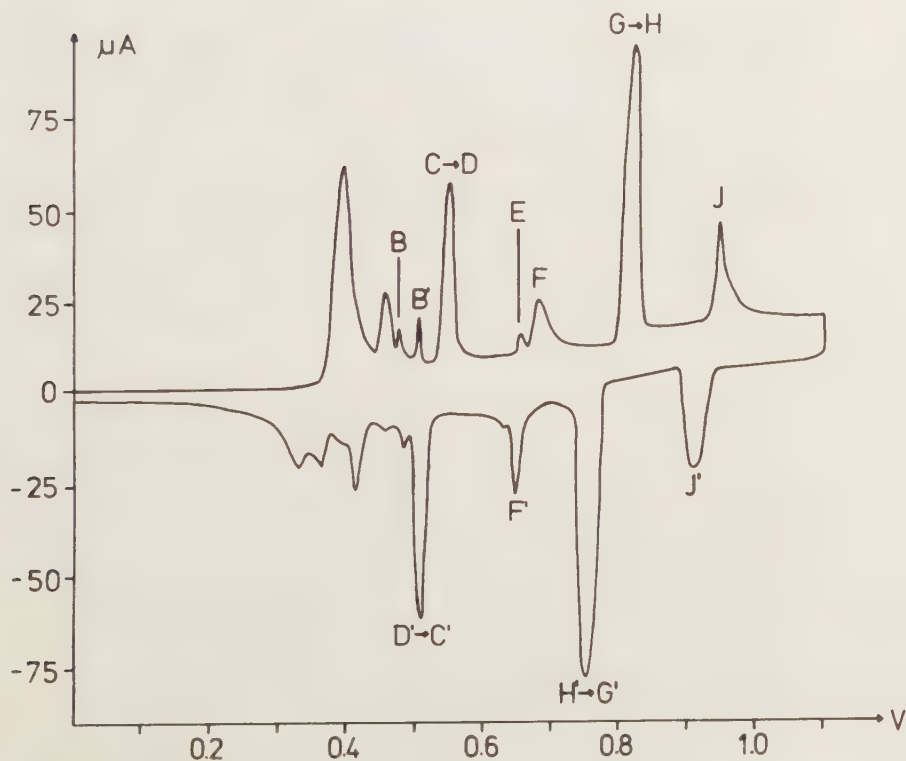


Abb.28 "CV"-Diagramm für die Oxidation und Reduktion von Madagaskar-Graphit in $C_4F_9SO_3H$, $T = 50^\circ C$; $v = 0.008 \text{ mV/s}$

Die schon erwähnte Nebenreaktion macht sich bis nach der Auslagerung von der 1. in die 2. Stufe in einer deutlichen Verschiebung des Diagramms in Richtung anodischer Ströme bemerkbar; zwischen der Phasenumwandlung I' und dem Übergang von H' nach G' fließt ein anodischer Reststrom!

Bemerkenswert ist die Tatsache, daß der zu Peak E korrespondierende Peak E' im Reduktionsteil nur noch schwach angedeutet ist; gleiches gilt für den Peak B. Dies ist ein Hinweis, daß die diesen Stromspitzen zugrundeliegenden Reaktionen "Ausheilprozesse" von Strukturfehlern sind.

Der Kurvenverlauf ab der Auslagerung der 3. Stufe ist zwar etwas ausgeprägter als bei den Versuchen bei Raumtemperatur, eine eindeutige Zuordnung der Strompeaks zu bestimmten Stufenübergängen ist jedoch nicht möglich.

Aufgrund der Nebenreaktion entspricht die Restladung am Ende eines Gesamtzyklus einem formalen Oxidationsgrad des Graphits von ca. C_{40}^{+} . Vergleicht man die Peakflächen der Einlagerungs- und Auslagerungsvorgänge miteinander, kann diese Stöchiometrie mit Sicherheit ausgeschlossen werden.

Die nach einem Vollzyklus angefertigten Röntgenaufnahmen zeigten eindeutig, daß die Auslagerung auch bei erhöhten Temperaturen nicht vollständig abgelaufen war. Neben den Reflexen des reinen Graphits waren nichtintegrale Reflexe von Resten der Einlagerungsverbindung erkennbar.

Die durchgeführten Fluor-Analysen bestätigten diese Ergebnisse. In allen Fällen enthielten die untersuchten Proben noch einen merklichen Anteil von fluorhaltigen Teilchen.

Einwaage Graphit [mg]	bestimmte Fluormenge [mg]	Reaktions- temperatur [°C]	$C_{\text{Graphit}} /$ (HX + X ⁻)
2.29	1.32	50	24.7
2.04	0.70	50	41.5
1.81	1.11	50	23.2

Tab.13 Fluoranalysen der Restverbindungen von $C_4F_9SO_3H$ in Madagaskar-Graphit

Eine Angabe der stöchiometrischen Zusammensetzung der Verbindungen ist wenig sinnvoll, da der Oxidationsgrad des Graphits aufgrund der Nebenreaktion nicht exakt bestimmbar war.

3.3.8.3 Zusammenfassende Bemerkungen

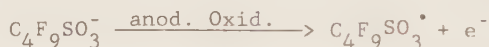
Die im Rahmen der vorliegenden Arbeit durchgeführten Versuche konnten die Problematik der Temperaturabhängigkeit der Einlagerung und Auslagerung nur anreißen.

Mit großer Sicherheit kann ausgesagt werden, daß bei höheren Temperaturen eine Nebenreaktion in Konkurrenz zur eigentlichen Einlagerungsreaktion tritt. Der Anteil jener Reaktion am Gesamtladungsumsatz nimmt dabei mit steigender Temperatur zu.

Es gibt Hinweise, daß das Ausmaß der Nebenreaktion außerdem vom untersuchten Graphitmaterial abhängt, wie die Versuche zur Einlagerung in Graphite verschiedenen Ordnungsgrades

andeuten. Die unterschiedlichen Ergebnisse beruhen dabei wahrscheinlich weniger auf der Verschiedenheit der Gitterperfektion in c-Richtung als auf der unterschiedlichen chemischen Zusammensetzung der Probenoberflächen. Daß auch bei weniger gut geordneten Graphiten die Einlagerung bis zur gesättigten Verbindung prinzipiell möglich ist, zeigten die Versuche bei Raumtemperatur.

Es ist denkbar, daß die Nebenreaktion durch die Bildung eines Radikalteilchens gemäß



induziert wird (elektrochemischer Schritt).

Für eine systematische Untersuchung der Nebenreaktion(en) bieten sich demnach zwei Möglichkeiten an:

1. Charakterisierung der Probenoberfläche verschiedener Graphitmaterialien.

Gibt es funktionelle Gruppen, die Radikalteilchen oder Folgeprodukte besonders stabilisieren können oder deren Bildung begünstigen?

2. Analytische Untersuchungen auf Folgeprodukte der im elektrochemischen Schritt gebildeten Species.

Möglichkeit 2) führt wahrscheinlich schneller zum Ziel, Möglichkeit 1) erscheint vom "chemischen Standpunkt" interessanter.

Was die eigentliche Einlagerungsreaktion betrifft, konnte nicht zweifelsfrei geklärt werden, wodurch bei Madagaskar-Graphit die zusätzlichen Aufspaltungen im Gebiet der reinen 2. Stufe verursacht wurden.

Die Frage, warum bestimmte Strompeaks im Reduktionsteil nicht mehr auftraten, bleibt ebenfalls offen. Eine Klärung dieser Frage wäre für das Verständnis der Einlagerungsvorgänge von

großem Wert.

Außerdem muß untersucht werden, ob sich die Strukturmerkmale der eingelagerten Schichten bei Temperaturerhöhung verändern; dazu sind röntgenographische Untersuchungen bei erhöhter Temperatur unabdingbar.

Ein letzter interessanter Aspekt, der geklärt werden sollte: fördert die Einlagerung bei erhöhten Temperaturen die Ausbildung von Strukturfehlern oder verringert sie den Anteil von Bereichen mit unregelmäßiger Abfolge zwischen eingelagerten Schichten und Kohlenstoffschichten?

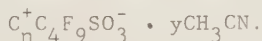
3.4 Abschließende Zusammenfassung und Diskussion

Durch chemische oder elektrochemische Oxidation von Graphit wurden Einlagerungsverbindungen der Perfluorbutansulfonsäure dargestellt.

Oxidation mit NO_2BF_4^+ in Gegenwart von $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3^-\text{K}^+$, beide gelöst in Nitromethan, führte zu keiner Einlagerungsreaktion, während die Oxidation mit $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ in $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3\text{H}$ die 1. Stufe der Verbindung ergab.

Die elektrochemische Oxidation wurde nach den beiden Standardmethoden - galvanostatische bzw. potentiodynamische Prozeßführung - durchgeführt.

Die Oxidation in einer Lösung von $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3\text{K}$ in Acetonitril ergab ternäre Einlagerungsverbindungen der allgemeinen Stöchiometrie



Die Strukturmerkmale der eingelagerten Säureanionen in der 1. Stufe unterscheiden sich dabei von denen der 2. Stufe

(und wahrscheinlich von denen höherer Stufen). Es konnte gezeigt werden, daß die Anionen monomolekular zwischen den Kohlenstoffschichten angeordnet sind, wobei der Neigungswinkel zwischen Alkylketten und Schichten von der Ladungsdichte in den Kohlenstoffschichten abhängt. Mit zunehmender Ladungsdichte vergrößert sich der Winkel. Diese Resultate sind völlig analog jenen, die beim System Montmorillonit/n-Alkylammonium-Ionen auftraten.

Die elektrochemische Oxidation mit $C_4F_9SO_3H$ als Elektrolyt erbrachte einige interessante Resultate. Die Charakterisierung der dargestellten Verbindungen erfolgte durch Röntgenaufnahmen und Fluor-Bestimmungen. Um die Ergebnisse dieser Untersuchungen abzusichern, wurden zusätzlich Dilatometerexperimente durchgeführt.

Unter kritischer Würdigung der erhaltenen Resultate läßt sich folgendes sagen:

1. Die eingelagerten Säuremoleküle ($C_4F_9SO_3^-$ und $C_4F_9SO_3H$) sind, in **anti-** Konformation, in einer bimolekularen Schicht angeordnet. Die Längsachsen der Alkylketten stehen dabei nicht senkrecht auf den Kohlenstoffschichten, sondern sind gegen sie um einen bestimmten Winkel geneigt. Diese Beobachtung steht im Gegensatz zu der beim System Montmorillonit/n-Alkylammonium-Ionen/n-Alkylamin, für das Weiss (35) eine senkrechte Anordnung der Alkylketten bezüglich der Silicatschichten fand.

Eine Abhängigkeit des Neigungswinkels von der Alkylkettenlänge wurde von Lagaly et al. (53) für das System Phylloдикieselsäure/n-Alkylamine berichtet, ebenso von Schöllhorn et al. (54) für die Systeme NbS_2 und TaS_2 /n-Alkylamine.

2. In den Existenzbereichen reiner Stufen ist die Anionenpackungsdichte nicht konstant. Außerdem ändert sich ab

einem bestimmten Potential der Schichtabstand drastisch. Die Ausbildung der neuen Phase mit größerer Schichtaufweitung führt innerhalb des Einstufengebietes zum Auftreten eines Wendepunktes mit anschließendem kurzen Plateau bei galvanostatischer Reaktionsführung bzw. zu einer zusätzlichen Stromspitze im Cyklovoltogramm.

Die Schichtabstandsänderungen können nur durch Änderungen der Neigungswinkel zwischen Alkylketten und Kohlenstoffschichten erklärt werden, nicht jedoch durch Konformationsänderungen innerhalb der Ketten. Diese Winkeländerungen sind vermutlich von der Ladungsdichte der Kohlenstoffebenen abhängig.

Durch Röntgenaufnahmen konnten die Neigungswinkel für die beiden Phasen mit unterschiedlicher Schichtaufweitung - innerhalb der Gebiete der reinen 2. bzw. 1. Stufe - bestimmt werden. Mit den auf dieser Basis vorgeschlagenen Strukturmodellen konnten sämtliche, für signifikante Punkte der elektrochemischen Oxidation (d.h., für definierte Stufen der Einlagerungsverbindung) bestimmte Schichtabstände zwanglos erklärt werden.

3. Die Einlagerungsreaktion ist nicht vollständig umkehrbar. Durch Röntgenaufnahmen und Fluoranalysen konnte die Bildung von "residue compounds" nachgewiesen werden. Als Hauptursache für diese Beobachtung muß die behinderte Diffusion der eingelagerten Teilchen aus den Schichtzwischenräumen angesehen werden; die Kohlenstoffebenen klappen zusammen und schließen eingelagerte Teilchen ein. Die behinderte Diffusion führt zu Überspannungsphänomenen, so daß die Potentialwerte der Phasenumwandlungen bei der Auslagerung zu niedrigeren Werten verschoben werden. Das zur vollständigen Auslagerung erforderliche Potential unterschreitet, wegen der zusätzlichen Diffusionsüberspannung, das Zersetzungspotential des Elektrolyten.

4. Wird die Einlagerung bei Temperaturen über 40°C durchgeführt, so tritt eine Nebenreaktion auf, die keinem Einlagerungsvorgang zugeordnet werden kann. Der Anteil dieser Reaktion am Gesamtladungsumsatz ist dabei von der Temperatur und wahrscheinlich von der chemischen Zusammensetzung der Oberfläche des Graphitmaterials abhängig.

Neben diesen Aussagen, die das Resultat verschiedener, in ihren Ergebnissen in sich konsistenten Untersuchungsmethoden sind, können noch Hinweise über den Ablauf der Einlagerungsreaktion gegeben werden. Obwohl auch für diese Hinweise die Ergebnisse verschiedenartiger Experimente berücksichtigt sind, sollten sie doch mit "Vorbehalt" betrachtet werden.

Es gibt Hinweise, daß zu Beginn der Einlagerungsreaktion die Keimbildungsgeschwindigkeit an den Rändern der Prismenflächen sehr viel größer ist als die Wachstumsgeschwindigkeit der eingelagerten Schichten ins Innere der Schichtzwischenräume. Diese Situation führt zu einer wenig geordneten Struktur der Einlagerungsverbindung, nicht jedoch zwangsläufig zu einer völlig statistischen Einlagerung, da die möglichen Keimbildungsstellen sicherlich nicht alle energetisch gleichwertig sind. Dies entspricht der von Metz und Hohlwein (28) beschriebenen "Tendenz zur Stufenbildung".

Wenn man annimmt, daß die Keimbildungsrate eine Funktion der noch freien Schichträume ist - dies wurde von Ko (12) für die Einlagerung von H_2SO_4 in Graphit mittels chemischer Oxidation abgeleitet -, so sollte mit zunehmender Einlagerungsdauer eine Situation entstehen, bei der die Wachstumsgeschwindigkeit der eingelagerten Schichten mit der Keimbildungsgeschwindigkeit vergleichbar wird. Diese Annahme wird durch die Ergebnisse der Dilatometerexperimente gestützt. Diese Situation ist ungefähr zu Beginn des Bereichs der

reinen 3. Stufe erreicht.

Für die Übergänge von der 3. zur 2. Stufe und von der 2. zur 1. Stufe ($\hat{=}$ Potentialplateaus bei galvanostatischer Oxidation) ergeben sich folgende Hinweise.

Zu Beginn des Überganges ist es energetisch günstiger, die Packungsdichte in bereits besetzten Schichträumen zu erhöhen. Für diesen Mechanismus sprechen die unterproportionale Kristallexpansion in diesem Bereich und die Tatsache, daß die Volumendichte der Säuremoleküle zu Beginn des Zweiphasengebiets im Vergleich zur Dichte der freien Säure geringer ist. Ist eine Erhöhung der Packungsdichte nicht mehr möglich, so werden die noch freien Schichträume besetzt. Die Dichte der eingelagerten Schichten nimmt bei diesem "Verdünnungsvorgang" wieder ab, das Dilatometer registriert dagegen eine überproportionale Zunahme der Kristallaufweitung. Es sei angemerkt, daß der beschriebene Vorgang nach dem Daumas-Hérolde'schen Stufenmodell zwanglos erklärt werden kann.

Im Gebiet reiner Stufen laufen mehrere Vorgänge ab. Bis zu einem bestimmten Potential ist die Keimbildung und Einlagerung an freien Schichträumen energetisch günstiger als die Erhöhung der Packungsdichte in schon besetzten Zwischenräumen. Dieser Prozeß kann zur Ausheilung von eingebauten Strukturfehlern führen; daß solche Vorgänge in Betracht zu ziehen sind, zeigt das Verschwinden bestimmter Strompeaks im Cyklovoltogramm bei der Rückreduktion bei $T = 50^{\circ}\text{C}$.

Nach Überschreiten eines kritischen Potentialwertes wird die Erhöhung der Packungsdichte bevorzugt. Daß diese Erhöhung hauptsächlich durch die zusätzliche Einlagerung von Anionen erfolgt, zeigen die Abnahmen der Verhältnisse $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3\text{H}/\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3^-$ und $\text{C}_{\text{Graphit}}/(\text{HX} + \text{X}^-)$ in diesem Bereich.

Die Umwandlung eingelagerter Säuremoleküle in Anionen durch Protonenabgabe kann nicht grundsätzlich ausgeschlossen

werden, sie ist aber sicher nicht allein für die Erhöhung der Anionendichte verantwortlich.

Da die eingelagerten Teilchen vor der Erhöhung der Packungsdichte relativ dicht gepackt sind, können zusätzliche Anionen nur durch Vergrößerung des Schichtzwischenraumes aufgenommen werden. Diese Raumvergrößerung erfolgt durch steilere Einstellung der Alkylketten bezüglich der Kohlenstoffebenen.

Da mit der Raumvergrößerung eine Abnahme der Dichte der eingelagerten Schichten verbunden ist - dies führt zu einer geringeren van-der-Waals-Wechselwirkung der Alkylketten untereinander - dürfte die Triebkraft der beschriebenen Vorgänge der Gewinn an Coulomb'scher Energie sein.

Die während der elektrochemischen Oxidation von Graphit in $C_4F_9SO_3H$ ablaufenden Vorgänge sind äußerst komplex. Neben den eigentlichen Einlagerungsreaktionen müssen auch Vorgänge beachtet werden, bei denen sich die Strukturen der eingelagerten Schichten ändern (Konformationsänderungen der Alkylketten, Änderungen der Neigungswinkel der Ketten bezüglich der Kohlenstoffschichten).

Zur genauen Kenntnis der ablaufenden Vorgänge bedarf es noch weitgehender Untersuchungen, wobei insbesondere die temperaturabhängigen Einlagerungsreaktionen weitere wichtige Rückschlüsse auf die stattfindenden Prozesse bringen sollten. Eine Untersuchung der dargestellten Verbindungen hinsichtlich ihrer physikalischen Eigenschaften, z.B. der elektrischen Leitfähigkeit, wäre sicherlich interessant.

Ob die dargestellten Verbindungen als Analoga zu den Einlagerungsverbindungen von n-Alkylverbindungen in Schichtsilikate angesehen werden können, ist noch nicht geklärt. Bei beiden Systemen gibt es vergleichbare Resultate, doch sollte ein prinzipieller Unterschied im Auge behalten werden:

bei den Graphiteinlagerungsverbindungen ändert sich die Ladungsdichte in den Wirtsgitterschichten während der Einlagerungsreaktion, dagegen ist sie bei den silikatischen Schichtmineralen durch deren chemische Zusammensetzung festgelegt.

4. EINLAGERUNGSVERSUCHE MIT PERFLUORHEXANSULFONSÄURE

Nach der erfolgreichen Darstellung von Graphit-Einlagerungsverbindungen mit $C_4F_9SO_3H$ wurde versucht, auch höhere Glieder der homologen Reihe der Perfluoralkansulfonsäuren einzulagern.

Leider stand Perfluorpentansulfonsäure nicht zur Verfügung. Dies ist umso bedauerlicher, da bei gelungener Einlagerung eine weitere Stützung der vorgeschlagenen Struktur der eingelagerten Schichten möglich gewesen wäre. Sollte das in Abbildung 20, Seite 87, vorgeschlagene Strukturmodell zutreffen (**anti**- Konformation, $\alpha = 63^\circ$), so würde man beim Übergang von $C_4F_9SO_3H$ auf $C_5F_{11}SO_3H$ eine Vergrößerung der Schichtaufweitung um $2 \cdot \sin 19.5^\circ \cdot 1.54 \text{ \AA} = 1.03 \text{ \AA}$ erwarten. Röntgenographisch müßte man für die 1. Stufe eine Identitätsperiode von $20.99 + 1.03 = 22.02 \text{ \AA}$ finden.

Da die Einlagerungsverbindungen mit $C_5F_{11}SO_3H$ nicht dargestellt werden konnten, wurden als nächstes elektrochemische Oxidationsreaktionen mit $C_6F_{13}SO_3H$ als Elektrolyt durchgeführt.

4.1 Experimentelles;

Überlegungen zur Größe der Prismenstromdichten

Perfluorhexansulfonsäure ist bei Raumtemperatur fest, ihr Schmelzpunkt liegt bei ca. $45^\circ C$. Da für elektrochemische Einlagerungsreaktionen der Elektrolyt flüssig sein sollte, mußte für eine geeignete Thermostatisierungseinrichtung gesorgt werden.

Die zunächst verwendete Anordnung aus Elektrolysezelle, Ölbad, Magnetrührer und Kontaktthermometer hatte zur Folge, daß die Diagramme sehr starkes "Rauschen" zeigten. Deshalb wurde bei allen weiteren Versuchen die Thermostatisierung mittels Wasserbad und "Lauda"-Thermostat vorgenommen; diese Anordnung hatte keinen erkennbaren Einfluß auf die Qualität der erhaltenen Diagramme.

Im übrigen wurden die Versuche wie in der in Abschnitt 3.3.1 beschriebenen "allgemeinen Versuchsvorschrift" durchgeführt. Auch die Präparation der Röntgenkapillaren erfolgte wie beim System $C_4F_9SO_3H$ /Graphit, jedoch wurde am Graphit haftende Säure durch Eintauchen in ca. $50^\circ C$ heiße sirupöse Phosphorsäure entfernt. Ohne diesen Waschvorgang erhielt man auf den Röntgenfilmen zusätzliche Reflexe der freien Säure. Außerdem konnte die blaue Farbe der 1. Stufe der Einlagerungsverbindung nach Entfernung der anhaftenden Säure besser erkannt werden.

Daneben wurde versucht, anhaftende Säure durch Waschen mit flüssigem SO_2 zu entfernen. Dieses Verfahren wurde von Vast (55) zur Reinigung der Einlagerungsverbindungen mit SO_3 entwickelt. Auch mit dieser Methode ist die Entfernung der anhaftenden Säure prinzipiell möglich, zwei Gründe sprechen gegen ihren Einsatz:

- i) der Waschvorgang dauert sehr lange, da die Auflösung der Säure langsam abläuft;
- ii) der apparative Aufwand ist viel größer als bei der Methode des Waschens mit Phosphorsäure (Kühlung mit Isopropanol/ CO_2 , Trocknungseinrichtung für SO_2);

deshalb wurde bei allen hier beschriebenen Versuchen die Waschprozedur mit sirupöser Phosphorsäure durchgeführt.

Bei den ersten galvanostatischen Experimenten wurden Diagramme erhalten, bei denen das Potential der Graphitelektrode fast kontinuierlich anstieg, ohne daß Knick- und/oder Wendepunkte beobachtet werden konnten; die elektrochemische Oxidationsreaktion war nicht gleichgewichtsnah. Man muß daraus schließen, daß die Einlagerung kinetisch gehemmt ist.

Diese kinetische Hemmung hat einschneidende Konsequenzen auf die elektrochemischen Einlagerungsversuche.

Durch Temperaturerhöhung werden die Diffusionskoeffizienten der eingelagerten Teilchen vergrößert, was wahrscheinlich zu einer schnelleren Gleichgewichtseinstellung führt. Da jedoch bei höheren Temperaturen mit Nebenreaktionen gerechnet werden muß (vgl. Abschnitt 3.3.8), ist die Erhöhung der Reaktions-temperatur nicht die beste Lösung, um die Oxidation gleichgewichtsnah durchzuführen.

Eine Verringerung der Prismenstromdichte führt zu einer gleichgewichtsnahen Oxidationsreaktion. Einer solchen Verringerung sind jedoch Grenzen gesetzt, die im folgenden erläutert werden.

Aufgrund der Probenpräparation - die Graphitplättchen müssen mit einer Nadel durchbohrt werden, damit sie an der Arbeitselektrode befestigt werden können - sollte der Plättchendurchmesser mindestens 2mm betragen. Unter der Annahme kreisförmiger Plättchen ergibt sich für deren Dicke d:

$$d = \frac{V}{F} = \frac{m}{\sigma \cdot F}$$

V: Volumen der Plättchen [cm³]

m: Masse der Plättchen [g]

σ: Dichte Graphit; für M.F. 2.253 g/cm³

F: Kreisfläche [cm²]

Bei einem mittleren Gewicht der Graphitteilchen von ca. 2 mg^{*)} erhält man für die durchschnittliche Plättchendicke den Wert

^{*)} Dieser Wert wurde aus einer zufälligen Auswahl von 50 Graphitplättchen ermittelt.

$$d \approx 280 \text{ } \mu\text{m}.$$

Hieraus errechnet sich für "ideal" kreisförmige Plättchen die mittlere Größe der Mantelfläche F_M zu

$$F_M = 2\pi r \cdot d \approx 0.0176 \text{ cm}^2.$$

In Wirklichkeit sind die Graphitplättchen nicht "ideal" kreisförmig. Bedingt durch Oberflächenrauigkeit ist die effektive Prismenfläche F_p größer als die o.a. Mantelfläche; eine Vergrößerung um den Faktor 2 erscheint realistisch. Bei einer Stromstärke $I = 1 \text{ } \mu\text{A}$ bei galvanostatischer Reaktionsführung beträgt dann die Prismenstromdichte j

$$j = \frac{I}{F_p} \approx 28.5 \text{ } \mu\text{A/cm}^2$$

Für praktische Untersuchungen stellt dieser Wert ungefähr die Untergrenze der erreichbaren Prismenstromdichten dar, da sonst die Reaktionszeiten zu groß werden würden (bei Einwaage von 2 mg Graphit und einer Stromstärke von 1 μA beträgt die Versuchsdauer für die Einlagerung bis zur 1. Stufe - C_{24}^+ - bei galvanostatischer Reaktionsführung 186 h, d.h., mehr als eine Woche). Außerdem kann bei sehr langen Versuchszeiten der Einfluß von Nebenreaktionen nur schwer abgeschätzt werden.

Eine Verringerung der Einwaage führt zu verkürzten Reaktionszeiten. Da aber der minimale Plättchendurchmesser festgelegt ist, kann eine Masseverringernur nur durch Verkleinerung der Plättchendicke erfolgen, was wiederum einen Anstieg der Prismenstromdichte zur Folge hat.

Für die Experimente mit potentiodynamischer Reaktionsführung können die Prismenstromdichten ebenfalls abgeschätzt werden. Vergleicht man für H_2SO_4 , $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ und $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3\text{H}$ die Potentialwerte ΔE der Stufenumwandlungen miteinander ($\Delta E \hat{=}$ Potential Peakende - Potential Peakanfang), so stellt man fest, daß sich für die drei Säuren vergleichbare Werte ergeben; ebenso

ist der Gesamtbereich der Einlagerungsreaktion vergleichbar.

	ΔE 3. $\rightarrow$ 2. St. [mV]	ΔE 2. $\rightarrow$ 1. St. [mV]	ΔE Graphit $\rightarrow$ 1. St. [mV]
H_2SO_4	65	100	720
CF_3SO_3H	75	100	850
$C_4F_9SO_3H$	65	90	750

Tab.14 Potentialbereiche für Stufenübergänge bei "CV"-Experimenten

Für eine Oxidation bis zur 1. Stufe sollte ein Potentialbereich von ca. 800 - 850 mV überstrichen werden. Für praktische Durchführungen sind Versuchsdauern bis ca. 48 h akzeptabel. Bei einem Potentialbereich von 850 mV ergibt sich hieraus die Polarisationsgeschwindigkeit zu ca. 5 $\mu V/s$.

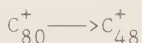
Für die weiteren Überlegungen wird angenommen, daß die Strompeaks angenähert durch gleichschenkelige Dreiecke beschrieben werden können. Die Fläche unter der Kurve entspricht der während des entsprechenden Elektrodenprozesses umgesetzten Ladungsmenge Q .

Es gilt:

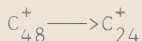
$$F_{\text{Dreieck}} = G \cdot h \cdot 1/2 \equiv Q = i \cdot t \quad \begin{array}{l} G \triangleq t \\ h \triangleq I_{\text{max}} \end{array}$$

Unter Zugrundelegung der Potentialwerte ΔE für $C_4F_9SO_3H$ ergeben sich - bei einer Einwaage von 2 mg Graphit und der Polarisationsgeschwindigkeit $v = 5 \mu V/s$ - folgende maximalen Stromstärken:

Für die Umwandlung 3. —> 2. Stufe: $I_{\max} \approx 20 \mu\text{A}$;



Für die Umwandlung 2. —> 1. Stufe: $I_{\max} \approx 37 \mu\text{A}$;



jeweils unter der Voraussetzung, daß diese Übergänge in einem Schritt erfolgen.

Legt man wiederum eine mittlere Größe der Prismenfläche von $2 \cdot F_M = 0.035 \text{ cm}^2$ zugrunde, ergeben sich folgende maximale Prismenstromdichten:

$$3. \longrightarrow 2. \text{ Stufe: } j_{\max} \approx 570 \mu\text{A}/\text{cm}^2$$

$$2. \longrightarrow 1. \text{ Stufe: } j_{\max} \approx 1050 \mu\text{A}/\text{cm}^2.$$

Eine Verringerung der Prismenstromdichten kann durch Verringerung der Polarisationsgeschwindigkeit v erfolgen; dies führt jedoch zu längeren Versuchsdauern, die für praktische Durchführungen nicht akzeptabel sind.

Wenn man voraussetzt, daß eine Verringerung der Einwaage nur durch Abnahme der Plättchendicke erreicht werden kann (vgl. die oben erläuterten Überlegungen), dann kann mit Einwaageverringering bei potentiodynamischer Prozeßführung die Prismenstromdichte nicht gesteuert werden; unter der gemachten Voraussetzung bleiben die Prismenstromdichten bei Variation der Graphiteinwaage konstant.

Aus der Abschätzung der Prismenstromdichten muß man folgern, daß bei potentiodynamischer Prozeßführung die Einlagerungsreaktion weniger gleichgewichtsnah abläuft als bei galvanostatischer Reaktionsführung. Das Auftreten von Stufengemischen ist bei der ersten Methode wahrscheinlicher als bei der zuletzt genannten.

4.2 Galvanostatische Oxidationsreaktion

Die Größe der Prismenstromdichte hat einen entscheidenden Einfluß auf die Einlagerungsreaktion. Um die Prismenstromdichten bei den durchgeführten Versuchen miteinander vergleichen zu können, werden folgende Annahmen gemacht^{*)}:

1. Plättchen mit Massen bis zu 2.5 mg werden als kreisförmig angenommen, der mittlere Durchmesser beträgt 2 mm; unterschiedliche Massen sind durch unterschiedliche Plättchendicken bedingt.
2. Plättchen mit Massen > 2.5 mg haben i.a. größere Basisflächen; sie werden besser durch Rechtecke beschrieben, wobei die mittlere Größe ca. 3 x 2.5 mm beträgt. Unterschiedliche Massen resultieren aus unterschiedlichen Plättchendicken.
3. Die Dichte der Graphitstückchen beträgt in allen Fällen 2.253 g/cm^3 .

Die Berechnung der Prismenstromdichten kann dann wie in Abschnitt 4.1 ausgeführt erfolgen.

In Tabelle 15 sind die wichtigsten experimentellen Daten der durchgeführten Versuche zusammengestellt.

^{*)} Diese Annahmen ermöglichen nur eine qualitative Abschätzung der Prismenstromdichten.

Versuchs- nummer	Einwaage Graphit [mg]	Strom- stärke [µA]	Prismen- ^{*)} stromdichte [µA/cm ²]	Tempe- ratur [°C]	Gra- phit
51	1.81	22	685	60	M.F.
52	3.61	13	275	60	M.F.
54	2.13	4.7	125	60	M.F.
62	3.50	3.61	80	60	M.F.
149	3.92	19.17	375	60	M.F.
155	2.65	14.91	220	60	M.F.
197	1.86	8.65	260	60	M.F.
61	5.63	7.37	100	60	HOPG
31 k	1.35	3.24	135	60	M.F. a)
33 k	3.29	4.0	90	65	M.F. b)
25 k	0.76	3.07	225	70	M.F. a)
30 k	3.61	3.22	70	80	M.F. b)
^{*)} diese Werte sind geschätzt (vgl. Abschnitt 4.1) a) Oxidation wurde im Plateau 2./1. Stufe abgebrochen b) nur bis zur vermuteten 2. Stufe oxidiert					

Tab.15 Experimentelle Daten für die Einlagerung von $C_6F_{13}SO_3H$ bei galvanostatischer Prozeßführung

Die Variation der Prismenstromdichten zwischen ca. 70 µA/cm² und ca. 700 µA/cm² sollte einen Einfluß auf die Güte der erhaltenen Diagramme haben.

In Abbildung 32 (a - e) sind die Diagramme für die Versuche 51, 149, 197, 62 sowie für Versuch 61 dargestellt.

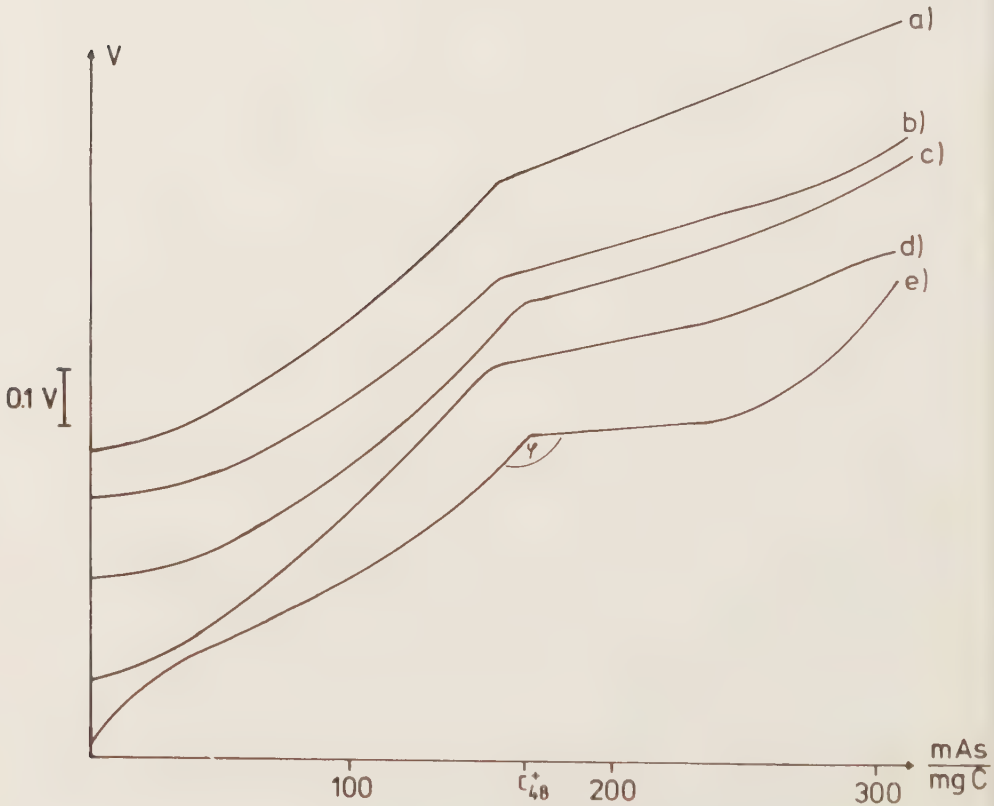


Abb.32 Diagramme für die galvanostatische Oxidation von Graphit in $C_6F_{13}SO_3H$; $T = 60^\circ C$

- a) Madagaskar-Flocke, Prismenstromdichte $j \approx 685 \mu A/cm^2$
- b) M.F., $j \approx 375 \mu A/cm^2$
- c) M.F., $j \approx 260 \mu A/cm^2$
- d) M.F., $j \approx 80 \mu A/cm^2$
- e) HOPG, $j \approx 100 \mu A/cm^2$

Man erkennt, daß bei allen Diagrammen ein Knickpunkt bei ca. C_{50}^+ angedeutet ist. Je deutlicher sich die Steigungen der Kurve vor und nach diesem Punkt unterscheiden, desto ausgeprägter ist der Knickpunkt. Dieser Unterschied kann durch den Winkel φ ausgedrückt werden. Für die idealisierte Potential/Ladungsumsatzkurve mit Stufenbildung in Abbildung 3a beträgt $\varphi = 90^\circ$, für eine Einlagerung ohne Stufenbildung beträgt $\varphi = 180^\circ$.

Bei den am besten ausgeprägten Diagrammen - z.B. beim System $C_4F_9SO_3H$ /Graphit (vgl. Abb.13) - beträgt der Winkel φ für den Knickpunkt bei C_{48}^+ ca. 125° .

Für die abgebildeten Diagramme ergeben sich für den Winkel φ folgende Werte:

Versuchsnummer	Winkel φ [°]	Prismenstromdichte [$\mu A/cm^2$]
51	157	685
149	154	375
197	147	260
62	145	80
61	139	100 (HOPG!)

Tab.16 Abhängigkeit des Winkels φ (entnommen aus Abb.32)
von der Prismenstromdichte

Sieht man von der Ausnahme von Versuch 61 ab - hier wurde ein anderes Graphitmaterial verwendet - wird mit zunehmender Prismenstromdichte der Winkel φ größer, d.h., der Knickpunkt wird weniger stark ausgeprägt.

Allerdings wurde auch bei sehr kleinen Prismenstromdichten kein differenziertes Bild der ablaufenden Elektrodenvorgänge erhalten.

Da eine weitere Verringerung der Prismenstromdichte nicht sinnvoll erschien (zu lange Versuchsdauern), wurde versucht, durch Einlagerung bei höheren Temperaturen besser ausgeprägte Diagramme zu erhalten; dies wurde bei den Versuchen 33 k, 25 k und 30 k durchgeführt (vgl. Tabelle 15).

Bei diesen Versuchen wurde, wahrscheinlich aufgrund von Nebenreaktionen (vgl. Abschnitt 3.3.8, Tabelle 12), der Zeitpunkt des Erscheinens des Knickpunktes zu höheren "formalen" Oxidationsgraden des Graphits verschoben:

$$\text{bei } T = 65^{\circ}\text{C: } C_{38.5}^{+}$$

$$T = 70^{\circ}\text{C: } C_{36.7}^{+}$$

$$T = 80^{\circ}\text{C: } C_{35.7}^{+}$$

die Knickpunkte waren jedoch nicht stärker ausgeprägt und auch keine weiteren Knickpunkte höherer Stufen waren erkennbar.

Bei den Versuchen mit der Einlagerungstemperatur $T = 60^{\circ}\text{C}$ dagegen ergab sich für den Oxidationsgrad des Graphits am "Knickpunkt"

$$C_{50.1}^{+} \pm 2.8'$$

so daß dieser Punkt - in Analogie zu anderen elektrochemischen Oxidationsreaktionen - dem Beginn der Einlagerung zur 1. Stufe zugeordnet werden kann.

Durch die beschriebenen Variationen der Versuchsbedingungen gelang es nicht, gut strukturierte Potential/Ladungsumsatzkurven für die Oxidation von Graphit in $C_6F_{13}SO_3H$ zu erhalten.

Wenn man annimmt, daß die Diffusion der Teilchen im Inneren der Schichtzwischenräume behindert ist, erscheint auch die Einlagerung aus einer Lösung der Säure in einem oxidationsstabilen Lösungsmittel wenig erfolgversprechend; es ist zu erwarten, daß die Diffusion der solvatisierten Teilchen stärker behindert ist als die der "freien" Teilchen.

Da eine Abhängigkeit der Auflösung der Diagramme von der Größe der Prismenstromdichte festgestellt wurde, erscheint derzeit eine Verringerung dieser Stromdichte, bei gleichzeitiger Verringerung der Graphiteinwaage, der einzig gangbare Weg, eine bessere Strukturierung der Diagramme und damit Einblick in die ablaufenden Einlagerungsvorgänge zu erhalten. Dies kann nur durch Konstruktion einer neuen Arbeitselektrode, die auch die Untersuchung von Probenmaterial mit einem Durchmesser kleiner als 2 mm (bzgl. der Basisfläche) erlaubt, realisiert werden.

In Abbildung 33 ist eine solche einsetzbare Anordnung dargestellt. Sie wurde bei der elektrochemischen Einlagerung von Li in $2H-TaS_2$ eingesetzt (56).

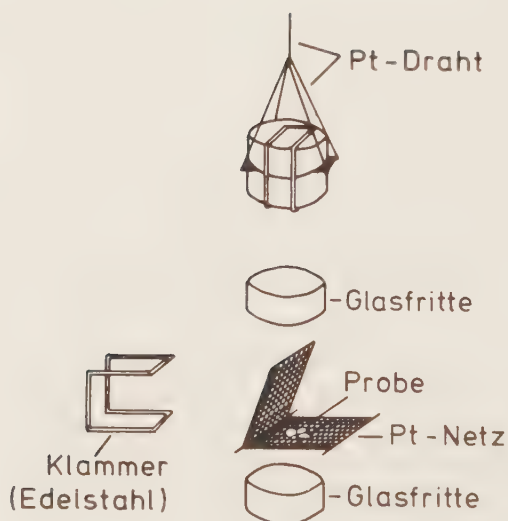


Abb.33 Zelle für elektrochemische Reduktionsversuche mit TaS_2 ; Darstellung entnommen aus Lit. (56)

Für die Einlagerung von Alkansulfonsäuren in Graphit sollte die Klammer aus Edelstahl durch ein korrosionsbeständiges Material (z.B. Pt) ersetzt werden.

Einlagerungsversuche mit einer solchen Anordnung wurden im Rahmen dieser Arbeit nicht mehr durchgeführt.

4.2.1 Röntgenographische Charakterisierung der Verbindungen

Wird die elektrochemische Oxidation nicht gleichgewichtsnah durchgeführt, so kommt es zur Überlagerung von Einlagerungsvorgängen. Bei röntgenographischen Untersuchungen erwartet man das Vorliegen von Bereichen unterschiedlicher formaler Stufe und/oder, wenn man zusätzlich eine mögliche Änderung der Struktur der eingelagerten Schichten mitberücksichtigt, auch das Vorliegen von Gemischen einer Stufe mit unterschiedlichen Schichtaufweitungen.

Wie bereits in Abschnitt 1.3 beschrieben, führt die unregelmäßige Anordnung solcher Gemische dazu, daß nichtintegrale, eventuell verbreiterte Reflexe auftreten. Ist jedoch eine starke Tendenz zur Bildung von Bereichen mit einheitlicher Struktur vorhanden, erlauben die Ergebnisse der Röntgenaufnahmen einen Hinweis auf die vorliegenden Schichtaufweitungen.

In Abbildung 34 sind die Ergebnisse der röntgenographischen Charakterisierung der bei galvanostatischer Reaktionsführung erhaltenen Verbindungen in Form eines Strichdiagramms dargestellt. Es sind nur die Ergebnisse berücksichtigt, bei denen die Oxidation bis zur vermuteten 1. Stufe erfolgte; in allen diesen Fällen zeigten die Verbindungen eine deutliche Blaufärbung. Um mögliche Einflüsse der Prismenstromdichten auf die Reflexlagen - integral oder nichtintegral - erkennen zu können, sind die Ergebnisse so angeordnet, daß die Prismenstromdichten der Versuche von oben nach unten zunehmen (Ausnahme Versuch 61 mit HOPG).

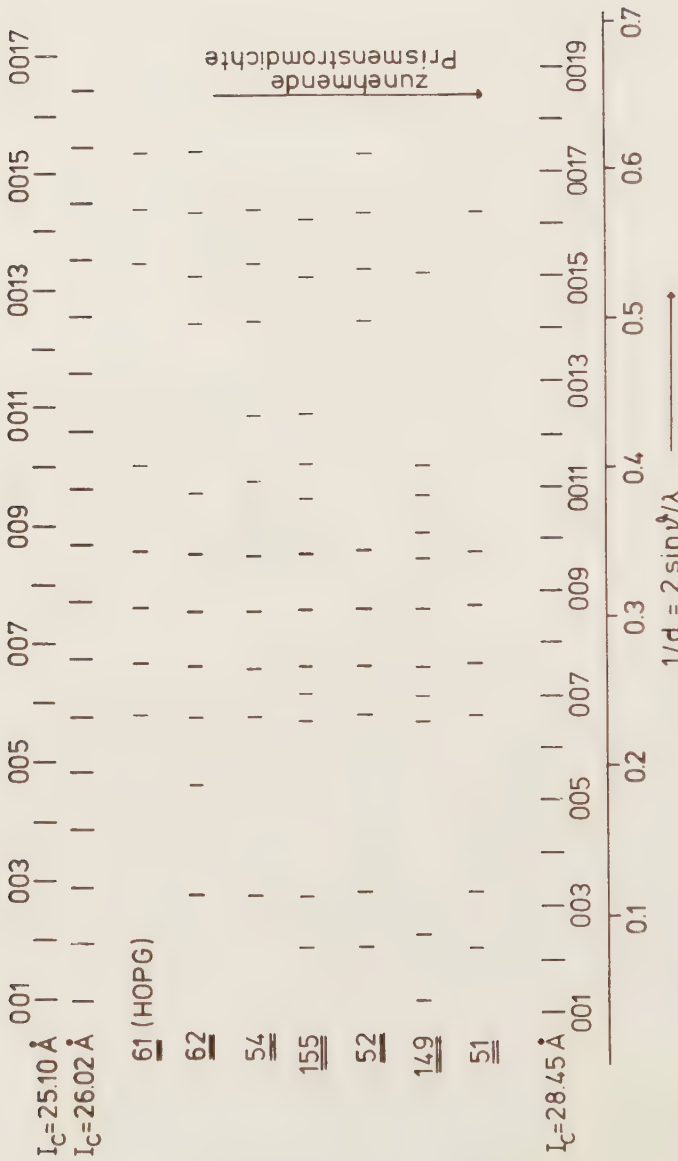


Abb. 34 Strichdiagramm der (001)-Reflexe von Graphit-Einlagerungsverbindungen mit $C_6F_{13}SO_3H$, vermutete 1. Stufe; relative Intensitäten sind durch drei verschiedene Strichstärken angedeutet.

Um eine Interpretation zu erleichtern, wurden oben die Reflexlagen einer Phase mit $I_C = 25.1 \text{ \AA}$ (1. Stufe ?) und unten die einer Phase mit $I_C = 28.45 \text{ \AA}$ (2. Stufe ?) miteingezeichnet. Dazu führten folgende Überlegungen.

Beim System Graphit/ $C_4F_9SO_3H$ betragen die Identitätsperioden der 1. und 2. Stufe $20.99 \text{ \AA}$ bzw. $24.34 \text{ \AA}$. Bei bimolekularer Anordnung (in anti-Konformation) der eingelagerten Schichten muß sich der Schichtabstand bei Verlängerung der Alkylketten um jeweils eine CF_2 -Einheit um

$$2 \cdot (\sin 19.5^\circ \cdot 1.54 + 1.54) \text{ \AA} = 4.11 \text{ \AA}$$

vergrößern, wenn die Neigungswinkel der Ketten bezüglich der Kohlenstoffebenen konstant bleiben ($\alpha = 63^\circ$, vgl. Abb.20, Seite 87). Daraus ergeben sich für die Einlagerungsverbindungen von $C_6F_{13}SO_3H$ in Graphit folgende Identitätsperioden:

$$1. \text{ Stufe: } I_C = 25.10 \text{ \AA}$$

$$2. \text{ Stufe: } I_C = 28.45 \text{ \AA}$$

Sollten beim System $C_6F_{13}SO_3H$ /Graphit diese Identitätsperioden auftreten, so müßten - unter der Voraussetzung, daß die Präparate in sich einheitliche Strukturen besitzen - die beobachteten Reflexlagen im Falle der 1. Stufe mit den oben eingezeichneten Reflexlagen übereinstimmen, im Falle der 2. Stufe mit den unten eingezeichneten Lagen. Wenn keine dieser zwei Identitätsperioden zutrifft, die Produkte jedoch in sich einheitliche Schichtaufweitungen besitzen, dann müßte die Abfolge der Reflexe streng periodisch, d.h., integral sein.

Offensichtlich ist keiner dieser drei Fälle realisiert. Eine regelmäßige Abfolge der Reflexlagen wird nicht beobachtet. Hieraus muß man folgern, daß die dargestellten Verbindungen in sich keine einheitlichen Strukturen besaßen und die Bereiche verschiedener Identitätsperioden unregelmäßig gestapelt waren. Da jedoch bei allen Versuchen für die intensivsten

Reflexe ein Muster mit annähernd integralen Reflexlagen gefunden wurde, kann man schließen, daß die Domänen mit in sich einheitlichen Identitätsperioden relativ groß waren.

Die am besten geordneten Verbindungen wurden bei Versuch 61 (mit HOPG) und Versuch 62 dargestellt. In Tabelle 17 und 18 sind die wichtigsten Röntgendaten dieser Versuche aufgelistet. Bei diesen beiden Versuchen waren die Prismenstromdichten am geringsten. Zunehmende Prismenstromdichten führen zu einer stärkeren Verschiebung der Reflexlagen gegeneinander, zusätzlich treten noch Reflexe weiterer Phasen auf; (Versuch 51 mit der größten Prismenstromdichte stellt eine Ausnahme dar, doch es sei daran erinnert, daß die in Tabelle 15 angegebenen Stromdichten nur Schätzwerte sind).

Intensität	$\vartheta [^\circ]$	d [Å]	hkl	I_c [Å]
sst.	8.95	4.96	-	Säure
m.	10.40	4.27	006	25.62
st.	11.98	3.72	007	26.04
st.	13.68	3.26	008	26.08
st.	15.38	2.91	009	26.19
schw.	18.03	2.49	-	-
m.	21.45	2.11	100	-
ssschw.	24.48	1.86	0014	26.04
ssschw.	26.23	1.74	0015	26.10
ssschw.	28.18	1.63	0016	26.08
schw.	38.98	1.23	110	-
$\bar{I}_c = 26.02 \pm 0.18 \text{ Å}$				

Tab.17 Röntgendaten von Versuch 61, $C_6F_{13}SO_3H/HOPG$;
die der Identitätsperiode von 26.02 Å entsprechenden
(001)-Reflexlagen sind in Abb.34 oben miteingezeich-
net

Intensität	$\vartheta [^\circ]$	d [Å]	hkl	$I_c [\text{\AA}]$
st.	4.98	8.89	003	26.67
m.	8.10	5.47	(005)	(27.35)
ssst.	8.95	4.96	-	Säure
m.	10.23	4.34	006	26.04
sst.	11.80	3.77	007	26.39
st.	13.48	3.31	008	26.48
st.	15.23	2.94	009	26.46
sschw.	17.13	2.62	0010	26.20
m.	21.20	2.13	110	-
schw.	22.45	2.02	0013	26.26
schw.	24.00	1.90	0014	26.60
sschw.	26.08	1.75	0015	26.25
ssschw.	28.15	1.63	0016	26.08
m.	39.00	1.22	110	-
$\bar{I}_c = 26.34 \pm 0.21 \text{ \AA}$				

Tab.18 Röntgendaten von Versuch 62, $C_6F_{13}SO_3H$ /Madagaskar-Flocke

In Abbildung 35 sind die Ergebnisse für die Versuche dargestellt, bei denen nicht bis zur 1. Stufe oxidiert wurde. Bei Versuch 33 k wurde die Oxidation am Knickpunkt (siehe Abbildung 32) unterbrochen, bei Versuch 30 k knapp nach Erreichen dieses Punktes; bei den Versuchen 25 k und 31 k wurde im

"Gleichgewichtsplateau" 2./1. Stufe unterbrochen, wobei bei Versuch 31 k ein höherer Oxidationsgrad des Graphits vorlag.

Um eine Interpretation zu erleichtern, wurden wiederum oben die (001)-Reflexlagen einer Phase mit $I_c = 25.10 \text{ \AA}$ (1. Stufe ?) und unten die einer Phase mit $I_c = 28.45 \text{ \AA}$ (2. Stufe ?) eingezeichnet (vgl. Seite 145).

Zusätzlich wurden unten die zu der Identitätsperiode von $I_c = 29.12 \text{ \AA}$ gehörenden (001)-Reflexlagen miteingezeichnet; dieser Wert errechnet sich aus den Röntgendaten von Versuch 33 k, vgl. Tabelle 19 (Seite 151). Der Vergleich dieser Reflexlagen mit den bei Versuch 33 k beobachteten gibt eine Vorstellung vom Ordnungsgrad der dargestellten Verbindung.

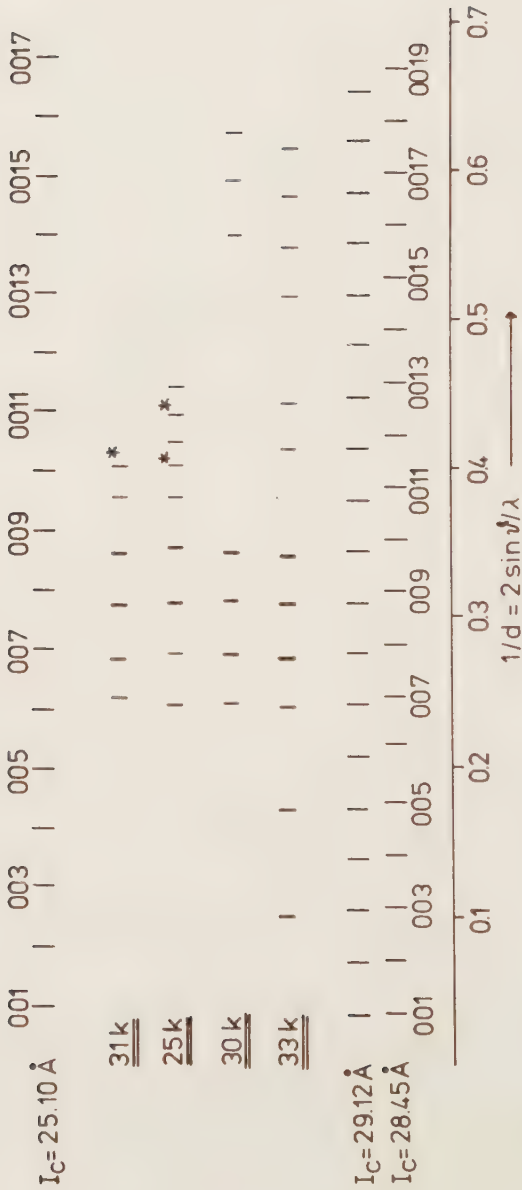


Abb. 35 (001)-Interferenzen von Graphit-Einlagerungsverbindungen mit $C_{613}SO_3H$, Oxidationsgrad des Graphits kleiner als für die reine 1. Stufe; relative Intensitäten sind durch drei verschiedene Strichstärken angedeutet

Die Abbildung zeigt, daß bei den Versuchen 33 k und 30 k die beobachteten Reflexlagen annähernd integral sind, ebenso bei den Versuchen 25 k und 31 k mit Ausnahme der mit * gekennzeichneten Reflexe.

In den Tabellen 19 - 22 sind die wichtigsten Röntgendaten dieser Versuche aufgelistet.

Intensität	$\theta [^\circ]$	d [Å]	hkl	I_c [Å]
m.	4.48	9.87	(003)	(29.61)
m.	7.65	5.79	005	28.95
sst.	8.78	5.05	-	Säure
m.	10.70	4.15	007	29.05
sst.	12.15	3.66	008	29.28
st.	13.73	3.25	009	29.25
st.	15.30	2.92	0010	29.20
sschw.	18.60	2.42	0012	29.04
ssschw.	20.05	2.25	0013	29.25
schw.	21.43	2.11	100	-
ssschw.	23.50	1.93	0015	28.95
sschw.	25.05	1.82	0016	29.12
sschw.	26.73	1.71	0017	29.07
sschw.	28.35	1.62	0018	29.16
m.	39.08	1.22	110	-
$\bar{I}_c = 29.12 \pm 0.12 \text{ Å}$				

Tab.19 Röntgendaten von Versuch 33 k

Intensität	$\vartheta [^\circ]$	d [Å]	hkl	l_c [Å]
m.	10.85	4.10	007	28.70
sst.	12.30	3.62	008	28.96
st.	13.93	3.20	009	28.80
st.	15.38	2.91	0010	29.10
m.	21.60	2.09	100	-
schw.	25.45	1.79	0016	28.64
sschw.	27.28	1.68	0017	28.56
ssschw.	28.88	1.60	0018	28.80
st.	38.93	1.23	110	-
$\bar{l}_c = 28.79 \pm 0.19 \text{ Å}$				

Tab.20 Röntgendaten von Versuch 30 k

Intensität	$2\theta [^\circ]$	d [Å]	hkl	I_c [Å]
ssst.	8.75	5.07	-	Säure
m.	10.78	4.12	007	28.84
st.	12.33	3.61	008	28.88
st.	13.85	3.22	009	28.98
st.	15.53	2.88	0010	28.80
schw.	17.10	2.62	0011	28.82
sschw.	18.05	2.49	-	-
ssschw.	18.85	2.39	0012	28.68
ssschw.	19.68	2.29	-	-
ssschw.	20.60	2.19	0013	28.47
schw.	21.73	2.08	100	-
m.	38.95	1.23	110	-
$\bar{I}_c = 28.78 \pm 0.16 \text{ Å}$				

Tab.21 Röntgendaten von Versuch 25 k

Intensität	$2\theta [^\circ]$	$d [\text{\AA}]$	hkl	$I_c [\text{\AA}]$
ssst.	8.83	5.02	-	Säure
m.	10.98	4.05	(007)	(28.35)
sst.	12.13	3.67	008	29.36
st.	13.75	3.24	009	29.16
st.	15.38	2.91	0010	29.10
schw.	17.13	2.62	0011	28.82
sschw.	18.05	2.49	-	-
schw.	21.68	2.09	100	-
m.	38.98	1.23	110	-
$\bar{I}_c = 29.11 \pm 0.22 \text{ \AA}$				

Tab.22 Röntgendaten von Versuch 31 k

Berücksichtigt man das Aussehen der Diagramme, die während der galvanostatischen Oxidation erhalten wurden, so entsprechen die Ergebnisse der röntgenographischen Untersuchungen den Erwartungen. Einheitliche Strukturen sind nur dann zu erwarten, wenn die Einlagerungsreaktion gleichgewichtsnah abläuft. Dies war beim betrachteten System nicht der Fall. Es ist deshalb schwierig, aufgrund der Röntgenaufnahmen Rückschlüsse auf die Schichtaufweitungen der reinen Stufen zu ziehen.

Nimmt man an, daß beim System $C_6F_{13}SO_3H$ /Graphit der im Diagramm erkennbare Knickpunkt den Beginn der Einlagerung zur 1. Stufe markiert, so kann man mit den Ergebnissen von Versuch

33 k die Identitätsperiode für die 2. Stufe der Einlagerungsverbindung annähernd bestimmen; man erhält $I_C = 29.12 \pm 0.12 \text{ \AA}$. Im Vergleich dazu errechnet sich aus den Röntgendaten von Versuch 30 k - hier wurde die Oxidation kurz nach Erscheinen des Knickpunktes abgebrochen - die Identitätsperiode zu $I_C = 28.79 \pm 0.19 \text{ \AA}$; den fast identischen Wert erhält man auch, wenn man die Oxidation im "Plateau" 2./1. Stufe unterbricht (vgl. Tab.21).

Die Interpretation dieser experimentellen Befunde, insbesondere die der unterschiedlichen I_C -Werte bei den Versuchen 33 k und 30 k ist sehr schwierig.

Im folgenden werden einige Erklärungsmöglichkeiten diskutiert, doch muß man im Auge behalten, daß keine der aufgeführten Möglichkeiten bewiesen ist.

1. Möglichkeit:

Bei den Versuchen 33 k und 30 k wurden Produkte mit gleicher formaler Stufe, jedoch mit unterschiedlicher Anordnung der eingelagerten Schichten dargestellt.

Dieses Phänomen wurde beim System $C_4F_9SC_3H$ /Graphit im Bereich der reinen 1. oder 2. Stufe beobachtet und beruht auf der Änderung des Neigungswinkels der Alkylketten in Abhängigkeit vom Oxidationsgrad der Kohlenstoffschichten.

2. Möglichkeit:

Bei den Versuchen 33 k und 30 k wurden Produkte mit verschiedenem Fehlordnungsgrad dargestellt, d.h., neben einem großen Anteil einer Phase mit gleicher Identitätsperiode liegen in beiden Produkten noch Anteile von Phasen mit anderer Identitätsperiode vor (vgl. Abschnitt 1.3).

3. Möglichkeit:

Der aus den Daten von Versuch 33 k berechnete I_C -Wert entspricht dem der reinen 2. Stufe, der etwas niedrigere Wert

bei Versuch 30 k wird durch das Vorliegen von dünnen Bereichen der 1. Stufe verursacht.

4. Möglichkeit:

Völlig analog zur 3. Möglichkeit ist auch der Fall denkbar, daß der I_C -Wert von Versuch 30 k dem der reinen 2. Stufe entspricht und der höhere Wert bei Versuch 33 k durch Anteile von dünnen Bereichen der 3. Stufe verursacht wird.

Welche der vorgeschlagenen Möglichkeiten für die unterschiedlichen I_C -Werte bei den Versuchen 33 k und 30 k zutreffend ist, kann mit den vorliegenden Ergebnissen nicht entschieden werden.

Auch die Bestimmung der Identitätsperiode der 1. Stufe der Einlagerungsverbindung von $C_6F_{13}SO_3H$ in Graphit ist anhand der vorliegenden Ergebnisse schwierig. Die am besten geordneten Verbindungen mit vermuteter 1. Stufe wurden bei den Versuchen 61 und 62 dargestellt (vgl. Abb.34 sowie Tab.17 und 18).

Aus den beobachteten (001)-Reflexlagen errechnet sich bei Versuch 61 die Identitätsperiode zu $I_C = 26.02 \pm 0.18 \text{ \AA}$, bei Versuch 62 zu $I_C = 26.34 \pm 0.21 \text{ \AA}$. Unter Berücksichtigung der auftretenden Standardabweichungen sind beide Werte fast gleich groß, jedoch kann aus den Werten der rechten Spalten der Tabellen 17 und 18 geschlossen werden, daß bei den Versuchen 61 und 62 tatsächlich zwei verschieden große Identitätsperioden vorliegen.

Die beobachteten Unterschiede können analog den bei der 2. Stufe diskutierten Möglichkeiten erklärt werden, wobei keine Möglichkeit aufgrund der vorliegenden Ergebnisse sicher ausgeschlossen werden kann.

4.3 Potentiodynamische Prozeßführung

Berücksichtigt man die Ergebnisse der galvanostatischen Experimente, so war aufgrund der auftretenden hohen Prismenstromdichten (siehe Abschnitt 4.1) zu erwarten, daß die Diagramme unstrukturiert sind. Diese Erwartung wird experimentell bestätigt. Bei allen Versuchen wurden sehr ähnliche Diagramme erhalten. Die Variation der Polarisationsgeschwindigkeit zwischen 0.05 mV/s und 0.0038 mV/s *) hatte keinen erkennbaren Einfluß auf die Auflösung der Diagramme.

In Abbildung 36 ist ein typisches Diagramm dargestellt.

*) Eine weitere Verringerung der Polarisationsgeschwindigkeit (—> kleinere Prismenstromdichten) war wegen den resultierenden langen Versuchsdauern nicht sinnvoll.

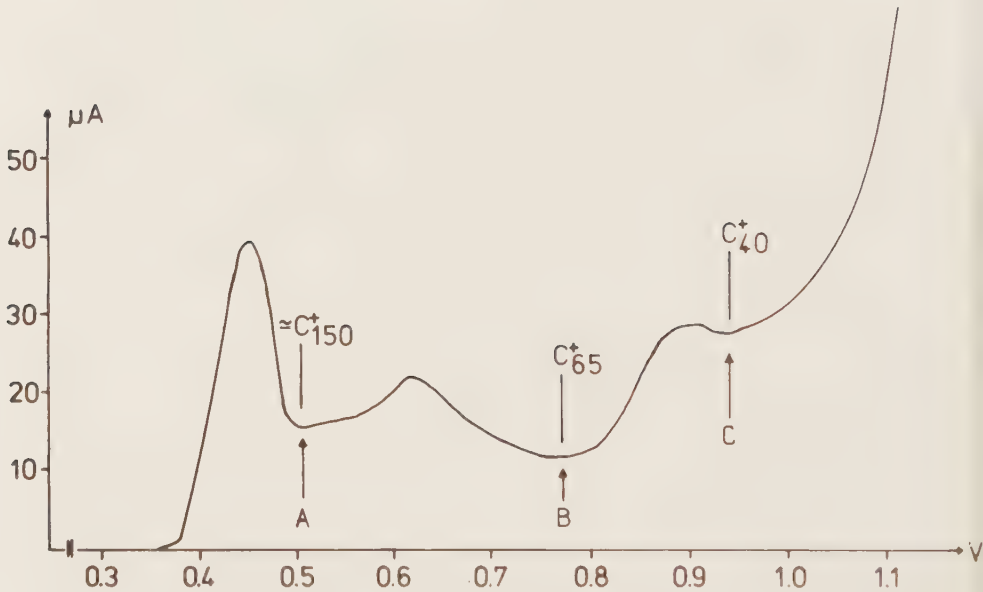


Abb.36 "CV"-Diagramm für die Oxidation von Madagaskar-Graphit in $C_6F_{13}SO_3H$, $T = 60^\circ C$; Einwaage 4.62 mg, $v = 0.01$ mv/s

Das Diagramm zeigt, daß $C_6F_{13}SO_3H$ weniger oxidationsstabil ist als $C_4F_9SO_3H$. Bei einem Potential von ca. 1.1 V beginnt ein sehr steiler Anstieg der Stromstärke, gleichzeitig setzt eine Braunfärbung des Elektrolyten ein. Es kann nicht sicher gesagt werden, ob vor der Zersetzung schon die Bildung der reinen 1. Stufe erfolgt ist. Die Proben waren zwar blau gefärbt, aber die Plättchenstruktur war teilweise schon zerstört. Man kann annehmen, daß der steile Anstieg durch die

Überlagerung von Einlagerungs- und Zersetzungsreaktionen bedingt ist.

Die für die Punkte B und C angegebenen Stöchiometrien wurden aus jeweils mindestens drei Versuchen gemittelt. Eine Zuordnung dieser Angaben zu einzelnen Stufen ist sehr schwierig. Punkt C kann - mit Vorbehalt - der Vollendung der 2. Stufe zugeordnet werden, insbesondere dann, wenn man mögliche parasitäre Nebenreaktionen und/oder die Überlagerung von Einlagerungsvorgängen in Betracht zieht. Eine Zuordnung der Punkte A und B zu bestimmten Stufen ist nicht möglich.

4.3.1 Ergebnisse der röntgenographischen Untersuchungen

Eine Interpretation der angefertigten Röntgenaufnahmen gelang nicht. Die Aufnahmen zeigten in allen Fällen neben den scharfen (hk0)-Reflexen des Graphitgitters wenige, teilweise verbreiterte (001)-Reflexe, die nicht integral indiziert werden konnten.

In Abbildung 37 sind die Ergebnisse der Röntgenaufnahmen der Produkte, die am Punkt C oder im Anstieg nach Punkt C erhalten wurden, in Form eines Strichdiagramms dargestellt. Noch "ungeordnetere" Verbindungen wurden an den Punkten A und B erhalten; (auf eine graphische Darstellung dieser Ergebnisse wurde verzichtet).

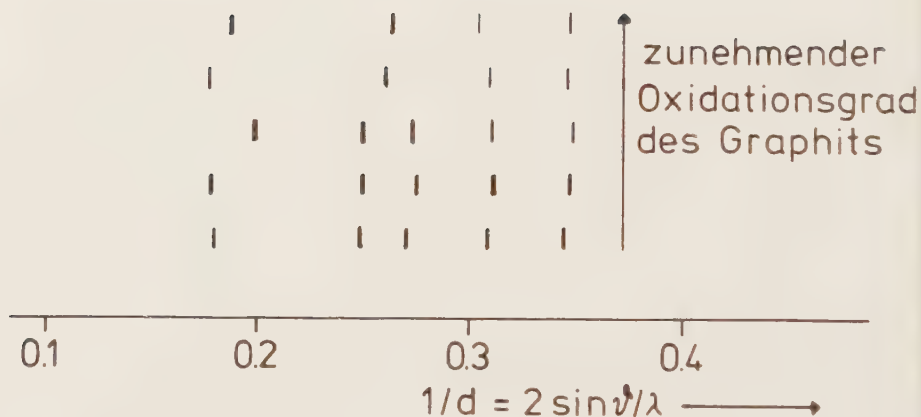


Abb.37 (001)-Reflexe von Graphit-Einlagerungsverbindungen mit $C_6F_{13}SO_3H$, potentiodynamische Prozeßführung; relative Intensitäten sind durch drei verschiedene Strichstärken angedeutet

Es ist nur eine geringe Tendenz zur Bildung geordneter Bereiche erkennbar. Da bei allen Versuchen, deren Reflexlagen in Abbildung 37 dargestellt sind, die Oxidation nach der vermuteten Bildung der 2. Stufe oder im Bereich des Überganges von der 2. zur 1. Stufe abgebrochen wurde, sollten die Reflexlagen denen der Versuche 33 k und 30 k bzw. 61 und 62 annähernd entsprechen. Dies wird jedoch nur bei der Verbindung mit dem größten Oxidationsgrad des Graphits (Abb.37 oben) beobachtet, für die sich aus allen (001)-Reflexen ein I_c -Wert von $26.35 \pm 0.29 \text{ \AA}$ errechnet; dieser Wert stimmt ziemlich genau mit dem von Versuch 62 (vermutete 1. Stufe) überein, doch deutet die große Standardabweichung auf ein hohes Maß an Stapelfehlordnung hin.

Die Ursache des Scheiterns der Interpretation ist hauptsächlich auf die großen Prismenstromdichten bei potentiodynamischer Prozeßführung zurückzuführen; (trotz der vergleichsweise geringen Stromdichten bei galvanostatischer Reaktionsführung war eine Interpretation der Röntgenaufnahmen schon sehr schwierig).

Wegen der großen Stromdichten verläuft die Einlagerungsreaktion nicht gleichgewichtsnah. Folgende Phänomene können auftreten:

- i) Überlagerung von Einlagerungsvorgängen führt zur Bildung von Stufengemischen; man beachte, daß an den Punkten A bis C, die für das Vorliegen von "Einstufengebieten" charakteristisch sind, die Stromstärken relativ groß waren;
- ii) große Keimbildungsgeschwindigkeit an den Schichträndern bei langsamem Wachstum der eingelagerten Schichten ins Innere der Schichtzwischenräume fördert die ungeordnete Einlagerung; es kommt zur Bildung von sogenannten "mixed-layer"-Strukturen;
- iii) wegen der Diffusionsüberspannung werden die Potentiale der Elektrodenprozesse zu höheren Werten verschoben; dies begünstigt das Auftreten von Nebenreaktionen.

Die Punkte i) und ii) erklären unmittelbar die Ergebnisse der röntgenographischen Charakterisierung; Punkt iii) könnte eine Ursache für den steilen Anstieg der Stromstärke bei ca. 1.1 V sein.

4.4 Zur Struktur der eingelagerten Schichten

Ziel der röntgenographischen Untersuchungen war, die Schichtaufweitungen der Einlagerungsverbindungen von $C_6F_{13}SO_3H$ in Graphit zu bestimmen und daraus die Struktur(en) der eingelagerten Schichten. Obwohl die Ergebnisse der Röntgenaufnahmen nicht eindeutig sind, wird im folgenden versucht, einige Hinweise auf die Struktur der eingelagerten Schichten zu geben.

Ohne Änderung der Struktur der eingelagerten Schichten erwartet man beim Übergang von $C_4F_9SO_3H$ zu $C_6F_{13}SO_3H$ für die 2. Stufe eine Identitätsperiode $I_C = 28.45 \text{ \AA}$. Beobachtet wird eine Identitätsperiode von $I_C = 29.12 \text{ \AA}$ oder $I_C = 28.79 \text{ \AA}$ (Versuch 33 k bzw. Versuch 30 k).

Für die auftretenden Unterschiede zwischen $C_4F_9SO_3H$ und $C_6F_{13}SO_3H$ gibt es folgende Erklärungsmöglichkeiten:

- i) die Neigungswinkel der Alkylketten sind verschieden;
- ii) am Knickpunkt bei der galvanostatischen Oxidation von $C_6F_{13}SO_3H$ liegt kein Produkt mit einheitlicher Schichtaufweitung vor; es liegen noch Anteile einer Phase mit größerem I_C -Wert (3. Stufe ?) vor;
- iii) der beim System $C_6F_{13}SO_3H$ /Graphit auftretende Knickpunkt ist nicht zu Punkt G beim System $C_4F_9SO_3H$ /Graphit analog.

Punkt iii) kann mit einiger Sicherheit ausgeschlossen werden, dagegen müssen die Einflüsse der Punkte i) und ii) berücksichtigt werden.

Eine Abhängigkeit des Neigungswinkels α von der Alkylkettenlänge wurde bei den Einlagerungsverbindungen von n-Alkylaminen in NbS_2 und TaS_2 beobachtet (54); allerdings erhielten die Autoren bei Kettenlängen zwischen 4 und 9 Kohlenstoffato-

men einen konstanten Neigungswinkel. Auch bei den Einlagerungsverbindungen von n-Alkylaminen in Phylloдикieselsäure wurde eine Abhängigkeit des Neigungswinkels von der Kettenlänge gefunden (53).

Sollte Aufnahme 33 k für die 2. Stufe der Einlagerungsverbindung von $C_6F_{13}SO_3H$ charakteristisch sein, dann wären die eingelagerten Säuremoleküle und Säureanionen in bimolekularen Schichten angeordnet, wobei der Neigungswinkel der Alkylketten bezüglich der Kohlenstoffebenen ca. 66° betragen würde. Analog dazu ergibt sich aus den Werten von Versuch 30 k ebenfalls eine bimolekulare Anordnung, der Neigungswinkel beträgt jedoch ca. $64^{0*})$.

Wiederum unter der Voraussetzung, daß sich beim Übergang von $C_4F_9SO_3H$ zu $C_6F_{13}SO_3H$ die Struktur der eingelagerten Schichten nicht ändert, erwartet man für die 1. Stufe der Einlagerungsverbindung von $C_6F_{13}SO_3H$ eine Identitätsperiode von $I_c = 25.10 \text{ \AA}$. Beobachtet wird ein I_c -Wert von $26.02 \text{ \AA}$ oder $26.34 \text{ \AA}$ (Versuch 61 bzw. Versuch 62).

Die auftretenden Unterschiede könnten ebenfalls durch verschieden große Neigungswinkel der Alkylketten bedingt sein; bei Versuch 61 errechnet sich der Neigungswinkel zu ca. 67° , bei Versuch 62 zu ca. 69° .

Vergleicht man die Identitätsperioden der 1. und 2. Stufe der Einlagerungsverbindung von $C_6F_{13}SO_3H$ miteinander, so stellt man fest, daß sie nicht um den erwarteten Wert von $3.35 \text{ \AA}$ differieren; die beste Annäherung an diesen Wert wird beim Vergleich der Versuche 33 k und 61 erreicht mit $\Delta I_c = 3.10 \text{ \AA}$. Es kann deshalb nicht sicher ausgeschlossen werden, daß sich die Strukturen der eingelagerten Schichten

*) Beim System $C_4F_9SO_3H$ /Graphit beträgt der Neigungswinkel am Punkt G ca. 63° .

in der 1. und 2. Stufe voneinander unterscheiden. Es sei daran erinnert, daß auch beim System $C_4F_9SO_3K/CH_3CN/Graphit$ dieses Phänomen in Betracht gezogen werden muß.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß eine hinreichend genaue Bestimmung der Struktur der eingelagerten Schichten nicht gelungen ist. Es gibt Hinweise, daß sich die Strukturen von $C_4F_9SO_3H$ und $C_6F_{13}SO_3H$ nur geringfügig im Neigungswinkel der Alkylketten bezüglich der Kohlenstoffschichten unterscheiden, nicht jedoch in der Konformation der Ketten, für die bei beiden Systemen **anti-** Konformation angenommen werden kann.

4.5 Zusammenfassung

Die elektrochemische Oxidation von Graphit in $C_6F_{13}SO_3H$ führte zu stark fehlgeordneten Einlagerungsverbindungen. Da ein Zusammenhang zwischen Prismenstromdichte und Fehl Ordnungsgrad festgestellt wurde, wird als Ursache der Bildung fehlgeordneter Verbindungen die kinetische Hemmung der Reaktion vermutet. Die behinderte Diffusion der Teilchen in den Schichtzwischenräumen führte dazu, daß die Reaktionen nicht gleichgewichtsnah abliefen.

Bei galvanostatischer Reaktionsführung zeigten die Diagramme lediglich einen Knickpunkt nahe C_{50}^+ , der dem Beginn der Einlagerung zur 1. Stufe zugeordnet wurde. Ähnlich gut strukturierte Diagramme wie beim System $C_4F_9SO_3H/Graphit$ wurden auch bei sehr kleinen Prismenstromdichten ($j \leq 100 \mu A/cm^2$) nicht erhalten.

Einlagerungsversuche bei Temperaturen über $60^\circ C$ führten zu keiner verbesserten Gleichgewichtseinstellung, der Anteil von Nebenreaktionen am Gesamtladungsumsatz nahm dagegen zu.

Die röntgenographischen Untersuchungen zeigten in allen Fällen nichtintegrale Reflexe, bei sehr kleinen Prismenstromdichten war jedoch eine starke Tendenz zur Bildung geordneter Verbindungen erkennbar.

Die Identitätsperiode der Verbindung am Knickpunkt nahe C_{50}^+ konnte annähernd bestimmt werden, der I_C -Wert beträgt ca. $29.1 \text{ \AA}$; dieser Wert wurde der 2. Stufe der Einlagerungsverbindung zugeordnet. Bei bimolekularer Anordnung (anti-Konformation) der eingelagerten Schichten ergibt sich hieraus für den Neigungswinkel α der Alkylketten bezüglich der Kohlenstoffebenen ein Wert von ca. 66° ; dieser Wert ist etwas höher als der der analogen 2. Stufe beim System $C_4F_9SO_3H$ /Graphit ($\alpha = 63^\circ$).

Für zwei fast "phasenreine" Verbindungen, die wegen ihrer Blaufärbung und ihres Oxidationsgrades als 1. Stufen der Einlagerungsverbindung angesehen wurden, wurden die Identitätsperioden zu ca. $26.0 \text{ \AA}$ und ca. $26.3 \text{ \AA}$ bestimmt. Beide Werte differieren stark und sind zudem nicht mit dem Wert für die 2. Stufe korrelierbar.

Da jedoch auch beim System $C_4F_9SO_3H$ /Graphit die Schichtaufweitungen innerhalb der Bereiche reiner Stufen nicht konstant waren, können die beobachteten Divergenzen beim System $C_6F_{13}SO_3H$ /Graphit möglicherweise - zumindest teilweise - durch gleichartige Phänomene erklärt werden. Es sei hier kritisch angemerkt, daß bei den $C_4F_9SO_3H$ -Verbindungen im Existenzbereich reiner Stufen mit zunehmendem Oxidationsgrad die Schichtaufweitung größer wurde, während bei $C_6F_{13}SO_3H$ die röntgenographischen Daten auf eine Abnahme der Schichtaufweitung hindeuten.

Die Oxidationsversuche mit potentiodynamischer Reaktionsführung brachten insgesamt negative Ergebnisse. Es wurden zwar teilweise Verbindungen mit Blaufärbung (Hinweis auf 1. Stufe)

erhalten, aus den "Cyklovoltagrammen" konnten jedoch nur wenige Rückschlüsse auf die ablaufenden Elektrodenvorgänge gezogen werden. Vor der vollständigen Bildung der 1. Stufe setzte wahrscheinlich die Zersetzungsreaktion des Elektrolyten ein.

Die Röntgenaufnahmen waren nicht interpretierbar.

B EINLAGERUNG VON ALKANSULFONSÄUREN IN GRAPHIT

Nach den erfolgreichen Versuchen zur Darstellung von Graphit-Einlagerungsverbindungen mit Perfluoralkansulfonsäuren wurden Versuche zur Einlagerung von nicht substituierten Alkansulfonsäuren durchgeführt; aus dieser homologen Reihe standen MeSO_3H und EtSO_3H zur Verfügung.

Die Ausführung der elektrochemischen Oxidationsreaktionen erfolgte analog dem in Abschnitt 3.3.1 beschriebenen Verfahren. Die Charakterisierung der dargestellten Verbindungen geschah durch Röntgenaufnahmen (Präparation wie in Abschnitt 3.3.1 beschrieben).

5. EINLAGERUNGSVERSUCHE MIT METHANSULFONSÄURE

5.1 Ergebnisse bei potentiodynamischer Reaktionsführung

Da nicht auszuschließen war, daß $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ unter den Bedingungen der elektrochemischen Einlagerung zersetzt wird - denkbar ist eine oxidative Zersetzung analog der Kolbe-Reaktion der Carbonsäuren -, wurde deren Oxidationsstabilität geprüft. Bei potentiodynamischer Prozeßführung an einer Platinelektrode wurde im Bereich zwischen 0 mV und 1400 mV kein Stromfluß beobachtet. Da bei den bisher in dieser Arbeit beschriebenen Systemen die Einlagerungsreaktionen in diesem Bereich abliefen, konnte man in erster Näherung folgern, daß $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ ausreichend oxidationsstabil war. Es sei jedoch kritisch angemerkt, daß hieraus nicht zwangsläufig auf die Oxidationsstabilität von $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ an einer Graphit-Elektrode geschlossen

werden kann, da die Elektrochemie auch von der chemischen Zusammensetzung der Elektrodenoberfläche bestimmt wird.

An einer Elektrode aus Madagaskar-Graphit beobachtet man dagegen im oben genannten Bereich einen Stromfluß, der zumindest teilweise auf Einlagerungsvorgänge zurückzuführen ist. Abbildung 38 zeigt ein typisches Diagramm. Die angegebenen formalen Oxidationsgrade der Punkte A bis C sind die Mittelwerte aus jeweils mindestens fünf Bestimmungen.

Vergleicht man dieses Diagramm mit dem Diagramm, das man bei der Einlagerung von $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ erhält (vgl. Abb.6, Seite 24), so stellt man fest:

- i) das Schwellenpotential ist bei $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ deutlich zu höheren Potentialwerten verschoben (ca. 900 mV im Vergleich zu ca. 280 mV bei $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$);
- ii) der Potentialbereich, in dem die Einlagerungsvorgänge ablaufen, ist bei $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ extrem verkleinert (350 mV, bei $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ ca. 950 mV);
- iii) die Potentialdifferenzen gegenüber einer Graphit-Bezugselektrode sind am Ende der Einlagerungsreaktionen bei beiden Systemen vergleichbar (ca. 1200 - 1300 mV);
- iv) die maximalen Stromstärken sind bei $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ sehr groß (hieraus resultieren Prismenstromdichten $j > 5 \text{ mA/cm}^2$!);
- v) bei $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ ist das Diagramm wenig strukturiert, während bei $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ Einlagerungsvorgänge ab der 5. Stufe gut aufgelöst werden.

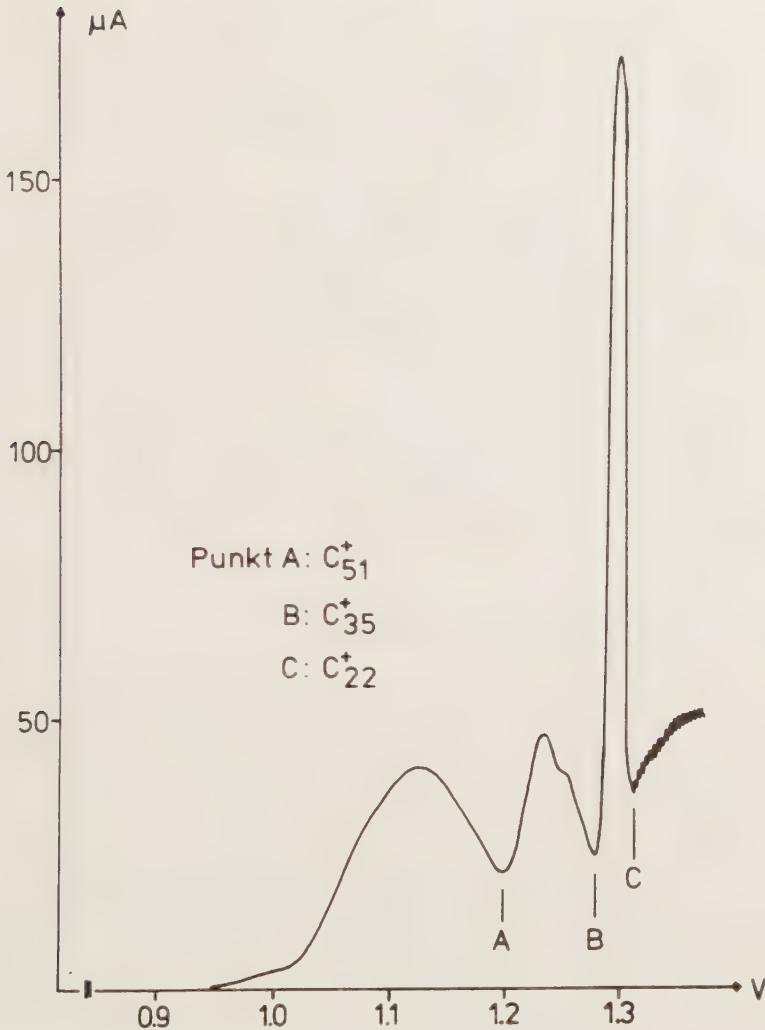


Abb. 38 Einlagerung von CH_3SO_3H in Madagaskar-Graphit; potentiodynamische Reaktionsführung
2.92 mg Graphit; $v = 0.009$ mV/s; $T = RT$

Die Notation der signifikanten Punkte ist nicht identisch mit der bei den Systemen H_2SO_4 /Graphit, CF_3SO_3H /Graphit und $C_4F_9SO_3H$ /Graphit

Wenn man annimmt, daß der Oxidationsgrad des Graphits in der 1. oder 2. Stufe bei den $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ -Einlagerungsverbindungen mit dem der entsprechenden Stufe bei anderen Graphitsalzen vergleichbar ist, liefern die an den Punkten A bis C berechneten Oxidationsgrade einen Hinweis, welche Stufen an diesen Punkten vorliegen: Punkt A entspricht der "Vollendung" der 2. Stufe, Punkt C der 1. Stufe. Die letztere Annahme wird gestützt durch die Tatsache, daß die am Punkt C erhaltenen Verbindungen stahlblau gefärbt waren.

Der Peak A—>B liefert den Hinweis, daß wie bei den Systemen $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ /Graphit und $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3\text{H}$ /Graphit zwei 1. Stufen existieren.

Der unruhige Kurvenverlauf mit Anstieg der Stromstärke nach Punkt C deutet auf eine beginnende Zersetzungsreaktion hin. Eine Erklärung dieser Phänomene sollte die röntgenographische Charakterisierung bringen.

5.1.1 Ergebnisse der Röntgenaufnahmen

Bei der Einlagerung von $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ lagen die Prismenstromdichten niedriger als bei $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$, das beim erstgenannten System erhaltene Diagramm zeigt jedoch, daß die Einlagerung nicht gleichgewichtsnah genug ablief (die Peaks waren teilweise überlagert).

Man muß also erwarten, daß beim System $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ /Graphit - wegen der größeren Prismenstromdichten - die Tendenz zur Bildung fehlgeordneter Phasen zunimmt, wobei aus Röntgenaufnahmen auf das Ausmaß der Stapelfehlordnung geschlossen werden kann (vgl. Abschnitt 1.3).

Interessanterweise konnte im Rahmen der durchgeführten Versuche kein Einfluß der Prismenstromdichten auf den Ordnungsgrad der dargestellten Verbindungen festgestellt werden. Bei

Versuchen mit Polarisationsgeschwindigkeiten zwischen 0.005 mV/s und 0.02 mV/s - bei vergleichbaren Prismenflächengrößen und Einwaagen resultieren hieraus verschiedene Prismenstromdichten - wurden am Punkt C jeweils röntgenographisch identische Produkte erhalten.

Röntgenaufnahmen wurden von den Produkten an den Punkten A, B und C angefertigt. In den Tabellen 23 - 25 sind die wichtigsten Röntgendaten einiger Versuche aufgelistet. Es wurde versucht, jeweils eine möglichst große Zahl von Reflexen auf der Basis einer annähernd gleich großen Identitätsperiode zu indizieren.

Intensität	$\vartheta [^\circ]$	d [Å]	hkl	I_c [Å]
sst.	11.00	4.04	005	20.20
st.	13.03	3.42	006	20.52
st.	15.08	2.96	007	20.72
schw.	21.30	2.12	100	-
schw.	24.80	1.84	0011	20.24
m.	26.60	1.72	0012	20.64
schw.	29.10	1.59	0013	20.67
sschw.	31.20	1.49	0014	20.86
m.	38.73	1.23	110	-
$\bar{I}_c = 20.55 \pm 0.25 \text{ Å}$				

Tab.23 Röntgendaten eines Produktes am Punkt A

Intensität	$2\theta [^\circ]$	d [Å]	hkl	I_c [Å]
sst.	10.88	4.08	003	12.24
sst.	14.78	3.02	004	12.08
sschw.	17.55	2.56	-	-
schw.	21.33	2.12	100	-
m.	23.45	1.94	-	-
st.	26.33	1.74	007	12.18
ssschw.	30.90	1.50	008	12.00
m.	38.93	1.23	110	-
$\bar{I}_c = 12.13 \pm 0.11 \text{ Å}$				

Tab.24 Röntgendaten eines Produktes am Punkt B

Intensität	$2\theta [^\circ]$	d [Å]	hkl	I_c [Å]
m.	4.85	9.12	(001)	(9.12)
m.	8.13	5.45	-	*)
sst.	10.10	4.40	002	8.80
st.	11.25	3.95	-	*)
st.	12.33	3.61	-	*)
sst.	15.10	2.96	003	8.88
schw.	20.40	2.21	004	8.84
schw.	21.15	2.14	100	-
m.	21.93	2.06	101	
m.	23.75	1.91	102	
st.	25.95	1.76	005	8.80
sschw.	30.15	1.53	104	
schw.	31.48	1.48	006	8.88
m.	39.15	1.22	110	-
schw.	40.70	1.18	112	
sschw.	42.85	1.13	113	
*) Reflexe ohne Texturaufspaltung				
$\bar{I}_c = 8.84 \pm 0.04 \text{ Å}$				

Tab.25 Röntgendaten eines Produktes am Punkt C

In Abbildung 39 sind die Ergebnisse der röntgenographischen Charakterisierungen in Form eines Strichdiagrammes zusammengefaßt.

Als Vergleichsskalen wurden unten die zu einer Identitätsperiode von $8.84 \text{ \AA}$ (vermutete 1. Stufe) gehörenden Reflexlagen und oben die zu dem I_c -Wert von $12.2 \text{ \AA}$ (vermutete 2. Stufe) gehörenden Reflexlagen miteingezeichnet.

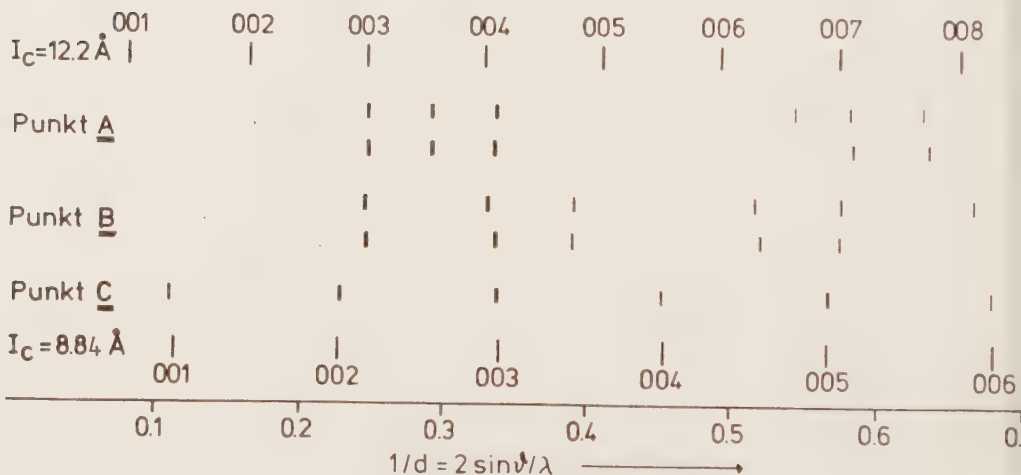


Abb.39 Strichdiagramm der (001)-Reflexe von Graphit-Einlagerungsverbindungen mit $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$; relative Intensitäten der Reflexe sind durch drei verschiedene Strichstärken angedeutet

Die Identifizierung des am Punkt A vorliegenden Produktes ist anhand der vorliegenden Ergebnisse nicht möglich. Aus Tabelle 23 und Abbildung 39 oben geht hervor, daß an diesem Punkt kein Produkt mit einheitlicher Identitätsperiode vorliegt. Man kann jedoch annehmen, daß trotz des formalen

Oxidationsgrades des Graphits von ca. C_{50}^{+} an dieser Stelle keine reine 2. Stufe vorliegt.

Auch am Punkt B können nicht alle auftretenden Reflexe integral indiziert werden. Die auf der Basis der stärksten Reflexe berechnete Identitätsperiode von $12.13 \pm 0.11 \text{ \AA}$ entspricht jedoch annähernd der für eine 2. Stufe erwarteten, so daß man annehmen kann, daß an diesem Punkt ein großer Anteil der 2. Stufe vorliegt.

Die röntgenographische Charakterisierung des stahlblauen Produkts am Punkt C war unerwartet schwierig.

Wie aus Tabelle 25 hervorgeht, können die meisten Reflexe auf der Basis von $I_c = 8.84 \pm 0.04 \text{ \AA}$ indiziert werden; die entsprechenden (001)-Reflexe zeigen deutliche Texturaufspaltung.

Neben diesen Reflexen treten im Bereich $15^\circ < 2\theta < 42^\circ$ noch zusätzliche Reflexe ohne Texturaufspaltung auf, die als (001)-Reflexe einer Graphit-Einlagerungsverbindung nicht integral indiziert werden können. Dafür gibt es zwei Erklärungsmöglichkeiten:

- i) die Reflexe werden von fehlgeordneten Einlagerungsverbindungen verursacht; ✓
- ii) die Reflexe gehören zu keiner Einlagerungsverbindung, sondern sie zeigen eine kristalline Ordnung der eingelagerten Schichten und/oder der am Graphit haftenden Säureschicht an.

Punkt i) bietet nur dann eine befriedigende Erklärung, wenn die Bereiche mit regelmäßiger Stapelfolge von den Bereichen mit fehlgeordneter Struktur separiert sind (vgl. Abschnitt 1.3). Eine solche Separation kann zwar nicht grundsätzlich ausgeschlossen werden, bei Berücksichtigung des Einlagerungsmechanismus und der hohen Prismenstromdichten erscheint sie

jedoch wenig wahrscheinlich.

Punkt ii) ist dann die richtige Erklärung, wenn die eingelagerten Schichten ein Schichtgitter bilden; dann können auf Röntgenaufnahmen (hk0)-Reflexe dieser Schichten auftreten. Da es bisher nicht gelungen ist, die Struktur der freien, kristallisierten Säure aufzuklären, kann nicht gesagt werden, ob die zusätzlichen Reflexe von den eingelagerten Schichten verursacht werden. Auch aus dem Reflexprofil kann kein Hinweis erhalten werden, ob es sich zum Beispiel um zweidimensionale "Kreuzgitterinterferenzen" handelt.

5.2 Galvanostatische Reaktionsführung

Die erhaltenen Diagramme sind sehr wenig ausgeprägt, lediglich bei manchen Versuchen ist ein Knickpunkt angedeutet; der formale Oxidationsgrad des Graphits an diesem Punkt schwankte zwischen ca. C_{35}^{+} und ca. C_{50}^{+} .

In Abbildung 40 sind zwei repräsentative Diagramme dargestellt.

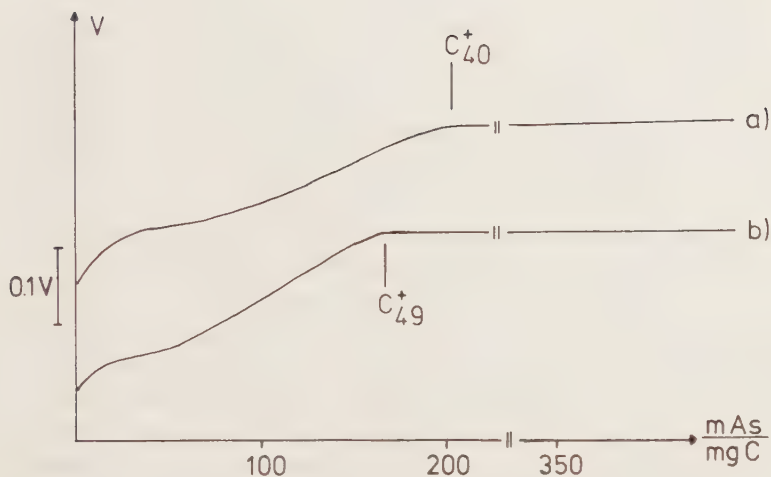


Abb.40 Diagramme für die galvanostatische Oxidation von Graphit in $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$;

a) 2.38 mg Graphit, $i = 15.2 \mu\text{A}$

b) 2.29 mg Graphit, $i = 26.3 \mu\text{A}$

Interessanterweise war der Knickpunkt um so deutlicher erkennbar, je größer die eingestellte Stromstärke war (bei vergleichbaren Graphiteinwaagen); außerdem wurde mit größerer Stromstärke der Knickpunkt in Richtung der Stöchiometrie C_{50}^+ verschoben. Aus diesen Beobachtungen kann man folgern, daß neben der Einlagerungsreaktion auch eine oxidative Zersetzung von $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ erfolgt, die Geschwindigkeit der Zersetzung ist jedoch klein. Läuft die Einlagerungsreaktion langsam ab, wird der Anteil der Nebenreaktion am Gesamtladungsumsatz groß,

läuft die Einlagerungsreaktion genügend schnell ab (große Stromdichten), ist der Anteil der Zersetzungsreaktion am Ladungsumsatz gering.

Bis zu dem oben genannten Knickpunkt stieg das Potential der Graphit-Arbeits Elektrode vom Beginn der Einlagerungsreaktion kontinuierlich an (bei allen Versuchen, unabhängig von der eingestellten Stromstärke), so daß keine Knickpunkte für höhere Stufen der Einlagerungsverbindung beobachtet werden konnten.

Aufgrund der Stöchiometrie der Verbindung an dem Knickpunkt kann man mit einiger Sicherheit schließen, daß dieser den Beginn der Einlagerung zur 1. Stufe kennzeichnet.

Nach dem Knickpunkt konnte - ebenfalls unabhängig von der Stromstärke - bei allen Versuchen im Diagramm nur noch ein horizontaler Potentialverlauf beobachtet werden, d.h., das System blieb immer zweiphasig. Auch bei den "schnellen" Einlagerungsversuchen (mit großen Stromstärken) wurde niemals das Gebiet der reinen 1. Stufe erreicht, obwohl die Graphitproben teilweise Blaufärbung aufwiesen.

Anmerkung

Die Beobachtung, daß bei galvanostatischer Reaktionsführung keine reine 1. Stufe der Einlagerungsverbindung dargestellt werden konnte, steht im Einklang mit Untersuchungen von Helle (58) beim System $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}/\text{Graphit}$:

Wird bei potentiodynamischer Prozeßführung (vergleichsweise schnelle Einlagerung gegenüber galvanostatischer Oxidation) die am Punkt C erhaltene blaue Verbindung in der Säure belassen, so verschwindet innerhalb eines Tages die Blaufärbung vollständig, gleichzeitig nimmt das Volumen der Probe stark zu (" C_{24}^+ " wirkt offensichtlich gegenüber $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ stark oxidierend). Auf Röntgenaufnahmen des aufgeblähten Produkts ist nur noch ein sehr diffuser Reflex erkennbar.

5.2.1 Röntgenographische Charakterisierung

Bei mehreren Versuchen wurde die Oxidation am Knickpunkt - sofern erkennbar - unterbrochen und sofort anschließend von den Produkten Röntgenaufnahmen angefertigt. Bei allen Aufnahmen war erkennbar, daß wahrscheinlich fehlgeordnete Einlagerungsverbindungen vorlagen. Neben Reflexen starker Intensität, die annähernd integral indiziert werden konnten, traten zusätzliche Reflexe mittlerer oder schwacher Intensität auf, die keine Tendenz zu periodischer Anordnung zeigten. Es ist jedoch auch hier denkbar, daß diese Reflexe auf eine kristalline Ordnung der eingelagerten Schichten hinweisen.

Die in Tabelle 26 und 27 aufgelisteten Ergebnisse dieser Untersuchungen an zwei repräsentativen Proben zeigen, daß eine exakte Ermittlung der Identitätsperiode der Verbindung an diesem Knickpunkt nicht möglich ist, die in den letzten Spalten der Tabellen angegebenen I_c -Werte können lediglich als Anhaltspunkt dienen.

Mögliche Ursachen dieses Scheiterns könnten das Auftreten der Nebenreaktion und/oder die nicht gleichgewichtsnahen Einlagerungsreaktion (wegen der erforderlichen großen Stromstärken) sein.

Intensität	$2\theta [^\circ]$	d [Å]	hkl	I_c [Å]
sst.	10.93	4.07	003	12.21
sst.	14.73	3.03	004	12.12
ssschw.	17.50	2.56	-	-
ssschw.	19.95	2.26	-	-
schw.	21.25	2.13	100	-
m.	22.03	2.06	006	12.36
schw.	23.50	1.93	-	-
st.	26.40	1.73	007	12.11
schw./diff.	30.75	1.51	008	12.08
m.-st.	38.90	1.23	110	-
$\bar{I}_c = 12.18 \pm 0.11 \text{ Å}$				

Tab.26 Röntgendaten von Versuch 107;
Oxidation am Knickpunkt bei C_{35}^+ abgebrochen

Intensität	$\vartheta [^\circ]$	d [Å]	hkl	I_c [Å]
sst.	11.15	3.99	003	11.97
sst./diff.	14.38	3.10	004	12.40
sschw.	17.43	2.57	-	-
ssschw.	19.88	2.27	-	-
m.	21.25	2.13	100	-
st.	21.98	2.06	006	12.36
schw.	23.33	1.95	-	-
m.	26.20	1.75	007	12.25
schw.	30.40	1.52	008	12.16
m.-st.	38.90	1.23	110	-
$\bar{I}_c = 12.23 \pm 0.17 \text{ Å}$				

Tab.27 Röntgendaten von Versuch 128;
Oxidation am Knickpunkt bei $C_{48.5}^+$ abgebrochen

Bei Versuch 107 war die Stromstärke halb so groß wie bei Versuch 128, die Einwaagen waren mit 2.24 mg (V 128) und 2.31 mg (V 107) vergleichbar.

Bei den Versuchen, bei denen die Oxidation im Potentialplateau nach dem Knickpunkt unterbrochen wurde, konnte anhand der angefertigten Röntgenaufnahmen keine Tendenz zur Bildung geordneter Verbindungen erkannt werden. Das intermediär gebildete Kation C_n^+ ($n \approx 24$) wirkt offenbar auf die eingelagerten Säuremoleküle oxidierend, die Zersetzungsprodukte führen zu einer großen, jedoch unregelmäßigen Schichtaufweitung.

5.3 Vergleich der Ergebnisse bei potentiodynamischer und galvanostatischer Reaktionsführung

Eine Korrelation ist möglich, wenn man folgende Annahmen macht:

- i) $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ ist unter den Bedingungen der elektrochemischen Oxidation von Graphit nur bedingt kinetisch stabil;
- ii) hohe Prismenstromdichten während der Einlagerungsreaktion fördern die Bildung fehlgeordneter Verbindungen.

Beide Annahmen erscheinen aufgrund der gemachten Beobachtungen - auch unter Berücksichtigung der Ergebnisse, die bei den Systemen $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}/\text{Graphit}$ und $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3\text{H}/\text{Graphit}$ erhalten wurden - gerechtfertigt.

Bei potentiodynamischer Prozeßführung gelang es, durch relativ schnelle Einlagerung die reine 1. Stufe darzustellen und röntgenographisch nachzuweisen (Punkt C im "CV"-Diagramm).

Voraussetzung dafür waren:

- Abbruch der Oxidation genau am Punkt C, da unmittelbar nach diesem Punkt eine Zersetzungsreaktion auftrat
- schnelle Isolierung der Verbindung
- sofort anschließende Anfertigung der Röntgenaufnahme.

Da die schnelle Einlagerungsreaktion hohe Prismenstromdichten bedingte, konnten andere Stufen der Einlagerungsverbindung zwar graphisch erfaßt (Punkte A und B), nicht jedoch röntgenographisch eindeutig charakterisiert werden.

Bei galvanostatischer Reaktionsführung gelang es nicht, die reine 1. Stufe darzustellen, da im Gleichgewichtsplateau 2./1. Stufe der Anteil der Zersetzungsreaktion am Gesamtladungsumsatz überwog. Als Folge davon dauerte die Einlagerungsreaktion sehr lange, was wiederum zur Zersetzung der Einlagerungsverbindung führte.

Die Darstellung der 2. Stufe gelang annähernd, wenn auch aufgrund der röntgenographischen Untersuchung gefolgert werden mußte, daß die Verbindung nicht perfekt geordnet war. Offensichtlich verlief bei Potentialen, die einer "reinen" 2. Stufe entsprachen, die Zersetzung noch so langsam, daß durch geeignete Wahl der Stromstärke einerseits eine annähernd gleichgewichtsnahe Einlagerung möglich war und andererseits der Anteil der Zersetzungsreaktion am Ladungsumsatz klein gehalten werden konnte.

Vergleicht man die berechneten I_C -Werte am "Knickpunkt" der galvanostatischen Oxidation und am Punkt C bei den potentiodynamischen Experimenten miteinander - $I_C \approx 12.2 \text{ \AA}$ und $I_C = 8.84 \text{ \AA}$ -, so können diese Werte einer 2. bzw. 1. Stufe der Einlagerungsverbindung zugeordnet werden ($\Delta I_C \approx 3.36 \text{ \AA}$!). Es sollte jedoch versucht werden, mit beiden Methoden jeweils die reine 1. und 2. Stufe darzustellen und röntgenographisch eindeutig zu charakterisieren, um die getroffene Zuordnung abzusichern.

5.4 Zur Struktur der eingelagerten Schichten

Die Ergebnisse der Röntgenaufnahmen sind nicht eindeutig zu interpretieren. Trotzdem wird an dieser Stelle der Versuch unternommen, über die für die Verbindung am Punkt C bei potentiodynamischer Reaktionsführung berechnete Identitätsperiode (vermutete 1. Stufe) eine Beschreibung der Struktur der eingelagerten Schichten zu geben.

Aus dem I_C -Wert der 1. Stufe errechnet sich die zugehörige Schichtaufweitung Δc zu $8.84 - 3.35 = 5.49 \text{ \AA}$.

Dieser Wert ist größer als der der Einlagerungsverbindung

von $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ in Graphit ($\Delta c = 8.04 - 3.35 = 4.69 \text{ \AA}$).

Für die $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ -Verbindung ist die Schichtaufweitung fast identisch mit der der Graphit-Schwefelsäureverbindung. Dies ist dadurch zu erklären, daß die SO_3 -Gruppe und die CF_3 -Gruppe ungefähr gleich groß sind und die eingelagerten Schichten so angeordnet sind, daß die $\text{C}-\text{S}$ -Bindung parallel zu den Kohlenstoffebenen liegt.

Würden bei der $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ -Einlagerungsverbindung die $\text{C}-\text{S}$ -Bindungen der eingelagerten Teilchen ebenfalls parallel zu den Kohlenstoffebenen liegen, würde die Schichtaufweitung von der Größe der SO_3 -Gruppe bestimmt und würde wie bei der Schwefelsäureverbindung $4.65 \text{ \AA}$ betragen. In dieser Anordnung würden die kleinen CH_3 -Gruppen den Kontakt zu den Kohlenstoffschichten verlieren, was zu einer Verringerung der van-der-Waals-Energie des Systems führen würde.

Da die beobachtete Schichtaufweitung größer ist, muß man folgern, daß die Anordnung der eingelagerten Teilchen nicht der genannten Vorstellung entspricht.

Der Platzbedarf von $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ - gemessen entlang der $\text{C}-\text{S}$ -Bindungsachse - läßt sich aus folgenden Werten berechnen:

Bindungslängen: $\text{S}-\text{O} \quad 1.46 \text{ \AA} \quad (36)$

$\text{C}-\text{S} \quad 1.83 \text{ \AA} \quad (37,38)$

van-der-Waals-Radien: $\text{O} \quad 1.34 \text{ \AA}$

$\text{CH}_3 \quad 2.0 \text{ \AA} \quad (37);$

der Platzbedarf beträgt demnach ca. $5.6 \text{ \AA}$.

Dieser Wert stimmt gut mit der beobachteten Schichtaufweitung überein, so daß man folgern kann, daß die $\text{C}-\text{S}$ -Bindungsrichtung der eingelagerten Teilchen fast senkrecht bezüglich der Kohlenstoffebenen liegt.

Die Zahl der eingelagerten Säureanionen und Säuremoleküle pro Kohlenstoffäquivalentfläche läßt sich über Auftriebsmessungen (10,11) oder elementaranalytisch bestimmen.

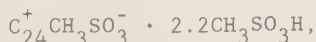
Auftriebsmessungen sind beim betrachteten System schwierig durchzuführen, da während der Messung eine Zersetzung der Verbindung eintreten kann.

Die elementaranalytische Bestimmung (über den Schwefelgehalt) ist wegen der sehr kleinen Probenmenge ebenfalls schwierig. Beide Bestimmungsmethoden wurden im Rahmen dieser Arbeit nicht durchgeführt.

Die Zahl der eingelagerten Teilchen pro Äquivalentfläche kann jedoch abgeschätzt werden, wenn man annimmt, daß die Dichte der eingelagerten Schichten gleich groß ist wie die Dichte der freien Säure.

Die Dichte der freien, kristallinen $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ beträgt bei 18°C 1.481 g/cm^3 (37). Bei bekannter Äquivalentfläche des Makrokations ($\text{C}_{24}^+ \approx 62.88 \text{ \AA}^2$) kann man über die beobachtete Schichtaufweitung die Zahl der eingelagerten Teilchen berechnen (siehe Abschnitt 3.2.3).

Legt man einen formalen Oxidationsgrad des Kohlenstoffs von C_{24}^+ zugrunde, berechnet sich beim System $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ /Graphit für die 1. Stufe folgende stöchiometrische Zusammensetzung:



d.h., pro Äquivalentfläche $\text{C}_{24}^+ \approx 62.88 \text{ \AA}^2$ werden 3.2 Teilchen eingelagert. Es sei jedoch nochmals ausdrücklich daran erinnert, daß die oben angegebene Stöchiometrie lediglich eine Abschätzung darstellt.

5.5 Zusammenfassung

Die während der elektrochemischen Oxidation von Graphit in $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ erhaltenen Diagramme waren wenig strukturiert und erlaubten nur wenige Aussagemöglichkeiten über die ablaufenden Einlagerungsvorgänge.

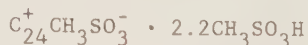
Unter Berücksichtigung der Ergebnisse bei potentiodynamischer Prozeßführung läßt sich folgendes sagen:

1. $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ ist unter den Bedingungen der elektrochemischen Oxidation von Graphit nur kinetisch stabil.
Bei zu kleinen Prismenstromdichten kann keine reine 1. Stufe dargestellt werden, da vorher Zersetzung eintritt. Bei schneller Einlagerung kann diese Zersetzung noch weitgehend unterdrückt werden, jedoch muß man dann wegen den dafür erforderlichen großen Prismenstromdichten mit Verbindungen mit fehlgeordneter Struktur rechnen.
2. Für die vermutete 1. und 2. Stufe der Einlagerungsverbindung konnten die Identitätsperioden annähernd bestimmt werden. Sie betragen:

$$I_c \approx 12.2 \text{ \AA} \text{ für die 2. Stufe,}$$

$$I_c = 8.84 \text{ \AA} \text{ für die 1. Stufe.}$$

3. Die beobachteten Schichtaufweitungen lassen sich am besten mit einer Struktur erklären, bei der die C—S-Bindungen der eingelagerten Teilchen senkrecht zu den Kohlenstoffebenen liegen.
4. Die Abschätzung der stöchiometrischen Zusammensetzung der 1. Stufe erfolgte unter der Annahme, daß die Dichte der eingelagerten Schichten gleich groß ist wie die der freien kristallisierten Säure. Sie lautet - mit C_{24}^+ als formalem Oxidationsgrad der 1. Stufe:



5. Es gibt Hinweise, daß die eingelagerten Schichten kristalline Ordnung besitzen; eine Strukturermittlung gelang jedoch nicht.

6. EINLAGERUNGSVERSUCHE MIT ETHANSULFONSÄURE

Einlagerungsversuche mit galvanostatischer Reaktionsführung schlugen fehl. In allen Fällen trat nach kurzer Zeit - bei formalen Oxidationsgraden des Graphits größer als ca. C_{80}^{+} - eine starke Quellung der Proben ein.

Die während der Versuche aufgezeichneten Diagramme verliefen unruhig ("Rauschen") und zeigten keine erkennbaren Knick- und/oder Wendepunkte.

Auf allen Röntgenaufnahmen waren nur zwei schwache Reflexe erkennbar, die zugehörigen d-Werte betragen ca. $3.7 \text{ \AA}$ und ca. $2.9 \text{ \AA}$.

Man muß annehmen, daß schon im frühen Stadium der Einlagerungsreaktion eine Zersetzung auftrat.

6.1 Ergebnisse bei potentiodynamischer Prozeßführung

Überraschenderweise erhielt man bei den "CV"-Experimenten gut strukturierte Diagramme, die bezüglich ihres Aussehens und der Potentialwerte signifikanter Punkte sehr gut reproduzierbar waren.

Abbildung 41 zeigt ein typisches Beispiel.

Die Notation der signifikanten Punkte wurde dabei bewußt mit Zahlen vorgenommen, da eine Korrelation dieser Punkte mit denen der Einlagerung von Perfluoralkansulfonsäuren in Graphit nicht uneingeschränkt möglich ist.

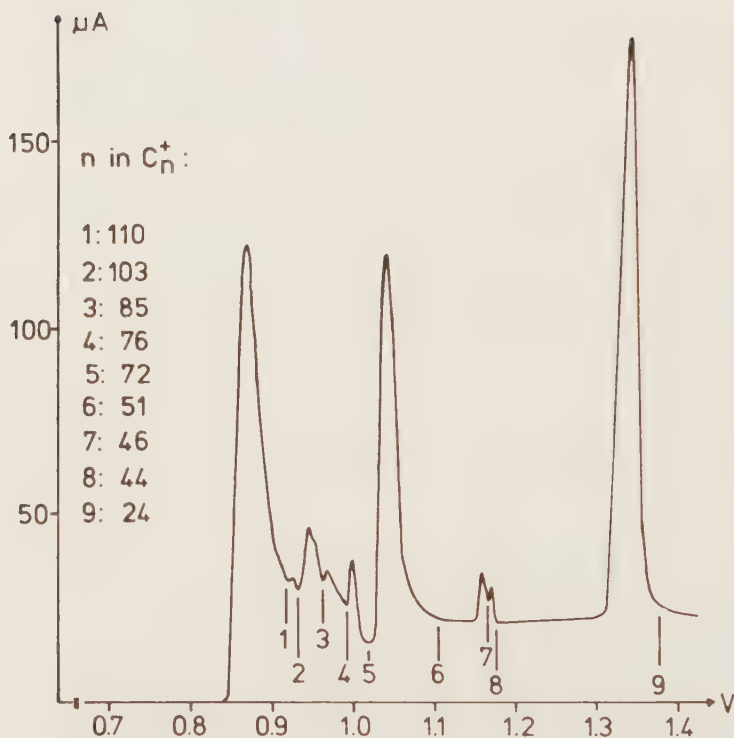


Abb.41 "CV"-Diagramm der elektrochemischen Oxidation von Graphit in EtSO_3H ;
 1.79 mg Graphit; $v = 0.04 \text{ mV/s}$; $T = \text{RT}$

Es fällt auf, daß das Diagramm denen, die mit $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ aufgezeichnet wurden, nicht ähnlich ist, dagegen denen beim System

H_2SO_4 /Graphit (insbesondere im Bereich der Punkte 5 bis 9, vgl. Abbildung 4b, Seite 12).

Außerdem sieht man, daß im Vergleich zum System H_2SO_4 /Graphit der Potentialbereich, in dem die Einlagerungsvorgänge ablaufen, beim System EtSO_3H /Graphit relativ klein ist (ca. 600 mV gegenüber ca. 900 mV). Eine ähnliche Beobachtung wurde auch beim System $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ /Graphit gemacht.

Auch bei den "CV"-Experimenten wurde im Verlauf der Oxidationsreaktion eine starke Quellung der Proben beobachtet. Am Punkt 5 waren die Proben um ca. Faktor 10 dicker als die Ausgangsplättchen. Im weiteren Verlauf der Oxidation nahm die Quellung dann kaum mehr zu.

Am Punkt 9 waren die Produkte trotz eines formalen Oxidationsgrades von C_{24}^+ nicht blau gefärbt.

Aus beiden Beobachtungen kann man folgern, daß wahrscheinlich schon im frühen Stadium der Einlagerung eine Zersetzung eintritt, wobei evtl. auftretende gasförmige Produkte für die starke Volumenausdehnung verantwortlich sein könnten (denkbar ist eine oxidative Zersetzung analog der Kolbe-Reaktion).

Die für die signifikanten Punkte 1 bis 9 berechneten Stöchiometrien des Makrokations " $\text{C}_n^{\frac{4}{n}}$ " stimmen gut mit denen bestimmter Stufen von anderen Graphitsalzen überein. Aufgrund dieses Vergleiches könnte Punkt 6 die "Vollendung" der 2. Stufe und Punkt 9 die der 1. Stufe anzeigen.

Eine Bestätigung dieser Zuordnung sollten die Ergebnisse der Röntgenaufnahmen liefern.

6.1.1 Röntgenographische Untersuchungen

Schon die Probenpräparation war äußerst schwierig. Bei sämtlichen Proben war die ursprüngliche Plättchenstruktur zerstört, es lag eine schmierige, leicht zerfließliche Masse vor, die nur unzureichend in der Kapillare verdichtet werden konnte.

Die Röntgenaufnahmen waren - mit einer Ausnahme - nicht interpretierbar, da auf den Aufnahmen maximal drei diffuse Reflexe bei d -Werten von ca. $4.4 - 4.5 \text{ \AA}$, ca. $3.7 \text{ \AA}$ und ca. $3.2 - 3.3 \text{ \AA}$ auftraten. Lediglich bei einem Versuch, bei dem die Oxidation am Punkt 6 (vermutete 2. Stufe) abgebrochen wurde, gelang es, mehrere Interferenzlinien auszumessen. Da eine Texturaufspaltung festgestellt wurde, können diese Reflexe als (001)-Reflexe einer Graphit-Einlagerungsverbindung angesehen werden.

In Tabelle 28 sind die wichtigsten Daten dieser Aufnahme aufgelistet.

Intensität	γ [°]	d [Å]	hkl	I_c [Å]	hkl	I_c [Å]
m.	9.00	4.93	005	24.65	006	29.58
m.	10.63	4.18	006	25.08	007	29.26
st.	12.03	3.70	-	-	008	29.60
st.	12.50	3.56	007	24.92	-	-
st.	13.68	3.26	-	-	009	29.34
st.	14.35	3.11	008	24.88	-	-
schw.	15.20	2.94	-	-	0010	29.40
schw.	21.30	2.12	100	-	100	-
sschw.	24.80	1.84	-	-	0016	29.44
sschw.	25.73	1.78	0014	24.92	-	-
sschw.	26.48	1.73	-	-	0017	29.41
sschw.	27.85	1.65	0015	24.75	0018	29.70
m.	38.90	1.23	110	-	110	-
$\bar{I}_c(1) = 24.87 \pm 0.15 \text{ Å}$ $\bar{I}_c(2) = 29.47 \pm 0.15 \text{ Å}$						

Tab.28 Röntgendaten einer EtSO₃H-Einlagerungsverbindung;
formaler Oxidationsgrad des Graphits: C⁺₅₁

Da im Bereich kleiner ν -Werte die Reflexe eng beieinander liegen, muß man annehmen, daß entweder ein Produkt mit sehr großer Schichtaufweitung vorlag oder ein Produkt mit Anteilen zweier oder mehrerer Phasen mit unterschiedlichen Identitätsperioden.

Die in Tabelle 28 vorgenommene Indizierung zeigt, daß mit ziemlicher Sicherheit die zweite Annahme zutrifft.

Beide in Tabelle 28 berechneten I_c -Werte sind sehr groß. Im folgenden werden zwei Erklärungsmöglichkeiten dafür diskutiert.

1. Am Punkt 6 liegt eine 2. Stufe der Einlagerungsverbindung vor:

Die Differenz beider I_c -Werte beträgt 4.60 Å, so daß das Vorliegen eines Gemisches zweier Stufen ausgeschlossen werden kann. Mit der gemachten Annahme bedeutet dies, daß zwei 2. Stufen mit unterschiedlichen Schichtaufweitungen existieren.

Die Strukturen der eingelagerten Schichten sind wahrscheinlich äußerst komplex. Mit Sicherheit kann ausgeschlossen werden, daß die eingelagerten Schichten bimolekular angeordnet sind, da selbst eine vollständig senkrechte Ausrichtung der Alkylketten bezüglich der Kohlenstoffebenen die großen Schichtaufweitungen nicht erklären kann.

2. Am Punkt 6 liegt eine höhere Stufe der Einlagerungsverbindung vor und der hohe Oxidationsgrad des Graphits ist durch eine Nebenreaktion vorgetäuscht.

Um welche Stufe es sich dabei handeln könnte, kann mit den vorliegenden Ergebnissen nicht geklärt werden.

Bei kritischer Würdigung aller vorliegenden Ergebnisse erscheint die zweite Möglichkeit realistischer, die erste Möglichkeit kann jedoch nicht mit Sicherheit ausgeschlossen werden.

Eine Beobachtung soll noch erwähnt werden. Wird das am Punkt 9 erhaltene Produkt mit Wasser versetzt, dann verschwindet die Quellung sehr schnell und es bildet sich wieder die Plättchenstruktur des Graphits zurück. Röntgenographisch ist das Produkt Graphit, die Reflexprofile sind etwas verbreitert. Daraus kann man schließen, daß die Zersetzungsreaktion nicht zur irreversiblen Bildung von kovalenten Bindungen in den Kohlenstoffschichten führt, wie zum Beispiel bei der Bildung von Graphitoxid.

6.2 Zusammenfassung

Es konnte im Rahmen der durchgeführten Versuche nicht eindeutig geklärt werden, ob Ethansulfonsäure bei elektrochemischer Reaktionsführung ohne Zersetzung eingelagert werden kann. Bei den durchgeführten Versuchen gibt es Hinweise, daß die oxidative Zersetzung von EtSO_3H in den Schichtzwischenräumen auftrat. Da dabei wahrscheinlich gasförmige Reaktionsprodukte entstanden, wurden die Schichten sehr stark aufgeweitet. Eine geordnete Struktur konnte nicht nachgewiesen werden.

Eine weitergehende Interpretation der Ergebnisse hinsichtlich der Struktur und der chemischen Zusammensetzung der eingelagerten Schichten erscheint an dieser Stelle nicht sinnvoll. Ansatzpunkte für eine Klärung der anstehenden Probleme könnten durch folgende Versuche erhalten werden:

1. "CV"-Experimente mit deutlicher Variation der Polarisationsgeschwindigkeit
 - kann die Zersetzung durch schnelle Einlagerung unterdrückt werden?
 - welchen Einfluß hat die Prismenstromdichte?

2. Vollständige Einlagerungs- und Auslagerungszyklen, um zwischen reversiblen und irreversiblen Reaktionsanteilen unterscheiden zu können.
3. Einlagerungsversuche bei tiefen Temperaturen
- kann dadurch die Zersetzungsreaktion unterdrückt werden?
4. Die Gasatmosphäre über der Säure sollte auf mögliche Zersetzungsprodukte analysiert werden, um Hinweise auf die ablaufenden Reaktionen zu erhalten.

7. GESAMTZUSAMMENFASSUNG

Ziel der vorliegenden Arbeit war, Einlagerungsverbindungen von Alkansulfonsäuren in Graphit darzustellen und hinsichtlich Struktur und Stöchiometrie zu charakterisieren. Außerdem sollten Hinweise auf den Mechanismus der Einlagerungsreaktion erhalten werden.

Beim System $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ /Graphit gelang bei potentiodynamischer Reaktionsführung die Darstellung der 1. bis 5. Stufe der Einlagerungsverbindung und die Bestimmung der zu diesen Stufen gehörenden Identitätsperioden. Das Cyklovoltogramm lieferte zusätzlich den Hinweis, daß die Übergänge von der 3. zur 2. Stufe und von der 2. zur 1. Stufe über definierte "Zwischenverbindungen" abliefen; die röntgenographische Charakterisierung dieser Verbindungen gelang nicht.

Die Einlagerung von $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3^-$ aus einer Lösung des Kalium-Salzes in Acetonitril lieferte stark fehlgeordnete Produkte mit großem Anteil der 2. Stufe; die Einlagerung bis zur reinen 1. Stufe gelang nicht. Die beobachteten Schichtaufweitungen konnten am besten mit einer Struktur erklärt werden, bei der die eingelagerten Anionen in einer monomolekularen Schicht zwischen den Kohlenstoffschichten angeordnet sind und die Alkylketten um ca. 53° gegen die Kohlenstoffebenen geneigt sind. TPD-Untersuchungen lieferten Hinweise auf eine Solvation der eingelagerten Anionen durch CH_3CN .

Ausführlich wurde die elektrochemische Oxidation von Graphit mit Perfluorbutansulfonsäure als Elektrolyt untersucht. Die Charakterisierung der dargestellten Verbindungen geschah durch Röntgenaufnahmen und Fluor-Bestimmungen. Um die Ergebnisse dieser Untersuchungen abzusichern, wurden zusätzlich

Dilatometerexperimente durchgeführt, die außerdem Hinweise auf den Mechanismus der Einlagerungsreaktion lieferten. Die reich strukturierten Diagramme bei galvanostatischer und potentiodynamischer Reaktionsführung zeigten, daß die Einlagerung bis zur 1. Stufe (mit Oxidationsgrad des Graphits von C_{24}^+) über zahlreiche, definierte Zwischenverbindungen abliefern.

Die Bestimmung der Identitätsperioden der einzelnen Zwischenverbindungen ermöglichte es, diese bestimmten Stufen der Einlagerungsverbindung zuzuordnen. Die Ergebnisse zeigten, daß innerhalb der Existenzbereiche reiner Stufen die Schichtaufweitung nicht konstant war; für die 1. bzw. 2. Stufe gelang es sogar, jeweils zwei solche Phasen mit verschiedenen Schichtaufweitungen zu isolieren und röntgenographisch eindeutig zu charakterisieren.

Die beobachteten Schichtaufweitungen konnten plausibel mit einer Struktur erklärt werden, bei der die eingelagerten Säureanionen und neutralen Säuremoleküle in einer bimolekularen Schicht zwischen den Kohlenstoffebenen angeordnet sind und die Alkylketten *anti*-Konformation besitzen. Die Neigungswinkel der Ketten bezüglich der C-Ebenen sind abhängig von der Ladungsdichte in diesen Ebenen. Innerhalb des Bereichs einer reinen Stufe wird mit zunehmendem Oxidationsgrad des Graphits der Neigungswinkel größer, d.h., die Alkylketten stellen sich steiler auf. Am Ende des Bereichs einer reinen Stufe beträgt der Winkel ca. 63° ; die damit verbundene Anordnung der Alkylketten ist dadurch besonders ausgezeichnet, daß die C—S-Bindung senkrecht auf den Kohlenstoffebenen steht, wodurch eine optimale Wechselwirkung zwischen der SO_3 -Gruppe und den C-Ebenen möglich ist.

Die Geschwindigkeit der Einlagerungsreaktion wird im wesentlichen von der Keimbildungsgeschwindigkeit an den Rändern

nicht besetzter Schichten (u.a. abhängig von der Prismenstromdichte) und von der Wachstumsgeschwindigkeit der eingelagerten Schichten ins Innere der Schichtzwischenräume bestimmt. Zu Beginn der Einlagerungsreaktion ist die Keimbildungsgeschwindigkeit größer als die Wachstumsgeschwindigkeit, was zu stark fehlgeordneten Verbindungen führt. Im weiteren Verlauf der Einlagerungsreaktion wird die Wachstumsgeschwindigkeit mit der Keimbildungsgeschwindigkeit vergleichbar und es erfolgt eine geordnete stufenweise Einlagerung. Da gleichzeitig ursprünglich eingebaute Stapelfehler beseitigt werden können, erhält man bei hinreichend kleinen Prismenstromdichten ($j \leq 500 \mu\text{A}/\text{cm}^2$) gut geordnete 1. und 2. Stufen der Einlagerungsverbindung.

Die vollständige Reduktion der Einlagerungsverbindungen bis zum reinen Graphit war nicht möglich. Wegen der behinderten Diffusion der eingelagerten Teilchen traten Überspannungsphänomene auf; die dadurch zur vollständigen Auslagerung erforderliche Gesamtspannung unterschritt die Zersetzungsspannung des Elektrolyten. Auch durch Temperaturerhöhung konnte keine vollständige Auslagerung erreicht werden. Durch wiederholte Oxidations-Reduktions-Zyklen konnte nachgewiesen werden, daß in der am Ende eines vollständigen Einlagerungs-Auslagerungs-Zyklus vorliegenden Verbindung eine starke elektrophische Wechselwirkung zwischen den Kohlenstoffschichten und den eingeschlossenen Teilchen herrscht.

Wurden die Oxidationsreaktionen von Graphit in $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3\text{H}$ bei höheren Temperaturen durchgeführt, so trat ab ca. 40°C eine Nebenreaktion in Konkurrenz zur eigentlichen Einlagerungsreaktion. Der Anteil der Nebenreaktion am Gesamtladungsumsatz war abhängig von der Temperatur und, wie Versuche mit verschiedenen Graphitmaterialien zeigten, auch von der chemischen Zusammensetzung der Graphitoberfläche.

Die elektrochemische Oxidation von Graphit in Perfluorhexansulfonsäure führte zu fehlgeordneten Einlagerungsverbindungen; die Verbindungen waren dabei um so besser geordnet, je geringer die Prismenstromdichte beim entsprechenden Versuch war. Die erhaltenen Diagramme waren schlecht strukturiert und erlaubten nur wenige Rückschlüsse auf die ablaufenden Einlagerungsreaktionen. Eine eindeutige Strukturermittlung der 1. und 2. Stufe der Einlagerungsverbindung war anhand der angefertigten Röntgenaufnahmen nicht möglich. Es gibt jedoch einige Hinweise, daß die eingelagerten Teilchen - wie beim System $C_4F_9SO_3H/Graphit$ - in bimolekularen Schichten angeordnet sind. Bei einer Verbindung mit Oxidationsgrad des Graphits von ca. C_{50}^+ wurde der Neigungswinkel der Alkylketten bezüglich der Kohlenstoffschichten zu ca. 66° bestimmt.

Bei der elektrochemischen Oxidation von Graphit in Methansulfonsäure wurden ebenfalls Einlagerungsverbindungen erhalten. Die mitaufgezeichneten Diagramme waren leider wenig strukturiert. Durch Röntgenaufnahmen konnten die Identitätsperioden der 1. und 2. Stufe annähernd bestimmt werden. Die beobachteten Schichtaufweitungen ließen sich am besten mit einer Struktur erklären, bei der die C—S-Bindungen der eingelagerten Teilchen senkrecht zu den Kohlenstoffebenen liegen. Es gibt Hinweise auf eine kristalline Ordnung der eingelagerten Schichten, eine Strukturermittlung gelang nicht.

Die Frage, ob Ethansulfonsäure bei elektrochemischer Reaktionsführung in Graphit eingelagert werden kann, konnte mit den durchgeführten Versuchen nicht beantwortet werden. Das Cyklovoltogramm lieferte zwar Hinweise auf eine Einlagerungsreaktion, jedoch konnten die dargestellten Produkte röntgenographisch nicht charakterisiert werden. Die starke Quellung der Proben lieferte den Hinweis, daß die eingelagerten Teilchen in den Schichtzwischenräumen unter Bildung gasförmiger Produkte oxidativ zersetzt wurden.

C ANHANG

Tabellen 29 bis 33: Röntgenaufnahmen von Graphit-Einlagerungsverbindungen mit $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ (vgl. Tab.2)

Intensität	2θ [°]	d [Å]	hkl	I_c [Å]
st.	9.35	4.74	-	Säure
st.	10.25	4.33	005	21.65
ssst.	12.35	3.60	006	21.60
ssst.	14.55	3.07	007	21.49
m.	16.60	2.70	008	21.60
sschw.	18.73	2.40	009	21.60
m.	21.28	2.12	100	-
sst.	22.13	2.05	103	-
m.	22.95	1.98	0011	21.78
m.	25.28	1.81	0012	21.72
ssst.	27.73	1.66	0013	21.58
schw.	28.90	1.60	-	-
m.	30.53	1.52	-	-
st.	38.63	1.23	110	
m.	42.55	1.14	0019	21.66
$\bar{I}_c = 21.63 \pm 0.08 \text{ Å}$				

Tab.29 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ /Graphit, 5. Stufe

Intensität	ϑ [°]	d [Å]	hkl	I_c [Å]
st.	9.53	4.66	-	Säure
ssst.	12.13	3.67	005	18.35
sst.	14.83	3.01	006	18.06
m.	21.23	2.13	100	-
st.	22.10	2.05	-	-
schw.	23.03	1.97	-	-
schw.	24.75	1.84	0010	18.40
st.	27.75	1.66	0011	18.26
sschw.	28.78	1.60	-	-
m.	30.68	1.51	0012	18.12
st.	38.80	1.23	110	-
m.	42.50	1.14	0016	18.24
$\bar{I}_c = 18.24 \pm 0.13 \text{ Å}$				

Tab.30 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ /Graphit, 4. Stufe

Intensität	2θ [°]	d [Å]	hkl	I_c [Å]
st.	9.35	4.74	-	Säure
ssst.	12.03	3.70	004	14.80
sst.	15.08	2.96	005	14.80
m.	21.23	2.13	100	-
m.	22.15	2.04	102	-
schw.	23.25	1.95	103	-
m.	24.58	1.85	008	14.80
st.	27.90	1.65	009	14.85
schw.	30.88	1.50	-	-
m.	38.93	1.23	110	-
m.	42.73	1.14	0013	14.82
$\bar{I}_c = 14.81 \pm 0.02 \text{ Å}$				

Tab.31 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ /Graphit, 3. Stufe

Intensität	ϑ [°]	d [Å]	hkl	I_c [Å]
m.	7.57	5.85	(002)	(11.70)
st.	9.45	4.70	-	Säure
ssst.	11.58	3.84	003	11.52
sst.	15.68	2.85	004	11.40
m.	21.33	2.12	100	-
st.	22.10	2.05	-	-
m.	23.73	1.92	006	11.52
st.	28.03	1.64	007	11.48
ssschw.	32.65	1.43	008	11.44
sschw.	37.25	1.27	009	11.43
st.	38.95	1.23	110	-
m.	41.25	1.17	-	-
m.	43.00	1.13	0010	11.30
$\bar{I}_c = 11.44 \pm 0.08 \text{ Å}$				

Tab.32 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ /Graphit, 2. Stufe

Intensität	ν [°]	d [Å]	hkl	I_c [Å]
st.	9.58	4.63	-	Säure
ssst.	10.95	4.06	002	8.12
schw.	12.35	3.60	-	-
sst.	16.63	2.69	003	8.07
m.	21.35	2.12	100	-
st.	22.48	2.02	004	8.08
st.	28.50	1.62	005	8.10
m.	34.85	1.35	006	8.10
m.	39.18	1.22	110	-
schw.	41.10	1.17	112	-
sschw.	43.70	1.12	113	-
$\bar{I}_c = 8.09 \pm 0.02 \text{ Å}$				

Tab.33 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ /Graphit, 1. Stufe

Tabellen 34 bis 38: Röntgenaufnahmen von Graphit-Einlagerungsverbindungen mit $C_4F_9SO_3H$ (vgl. Tab.5)

Intensität	2θ [°]	d [Å]	hkl	I_c [Å]
st./diff.	8.73	5.08	-	Säure
st.	11.18	3.98	007	27.86
sst.	12.90	3.45	008	27.60
sst.	14.63	3.05	009	27.45
m.	21.13	2.14	100	-
m.	22.28	2.03	-	-
schw.	24.63	1.85	0015	27.75
schw.	26.58	1.72	0016	27.52
m.	38.73	1.23	110	-
$\bar{I}_c = 27.64 \pm 0.17 \text{ Å}$				

Tab.34 $C_4F_9SO_3H$ /Graphit, 3. Stufe (Punkt C)

Intensität	2θ [°]	d [Å]	hkl	I_c [Å]
st.	6.25	7.08	003	21.24
st./diff.	8.85	5.01	-	Säure
sst.	10.45	4.25	005	21.25
sst.	12.63	3.53	006	21.18
sst.	14.78	3.02	007	21.14
schw.	16.98	2.64	008	21.12
m.	21.38	2.12	100	-
schw.	24.00	1.90	0011	20.90
m.	26.00	1.76	0012	21.12
schw.	28.38	1.62	0013	21.06
sschw.	31.03	1.50	0014	21.00
st.	38.80	1.23	110	-
$\bar{I}_c = 21.11 \pm 0.11 \text{ Å}$				

Tab.35 $C_4F_9SO_3H$ /Graphit, 2. Stufe (Punkt E oder F)

Intensität	2θ [°]	d [Å]	hkl	I_c [Å]
st./diff.	9.05	4.90	-	Säure
sst.	11.00	4.04	006	24.24
sst.	12.80	3.48	007	24.36
sst.	14.63	3.05	008	24.40
m.	16.55	2.71	009	24.39
schw.	18.43	2.44	0010	24.40
m.	21.35	2.12	100	-
m.	24.28	1.88	0013	24.44
m.	26.33	1.74	0014	24.36
m.	28.40	1.62	0015	24.30
schw.	30.50	1.52	0016	24.32
sschw.	32.55	1.43	0017	24.31
sschw.	37.18	1.28	0019	24.32
m.	38.75	1.23	110	-
$\bar{I}_c = 24.35 \pm 0.06 \text{ Å}$				

Tab.36 $C_4F_9SO_3H$ /Graphit, 2. Stufe (Punkt G)

Intensität	ν [°]	d [Å]	hkl	I_c [Å]
m.	5.00	8.84	002	17.68
st.	7.50	5.91	003	17.73
st./diff.	8.65	5.13	-	Säure
sst.	9.98	4.45	004	17.80
sst.	12.53	3.55	005	17.75
sst.	15.08	2.96	006	17.76
m.	17.63	2.55	007	17.85
m.	21.45	2.11	100	-
m.	23.10	1.96	009	17.64
schw.	25.85	1.77	0010	17.70
schw.	28.45	1.62	0011	17.82
schw.	31.58	1.47	0012	17.64
sschw.	34.58	1.36	0013	17.68
m.	38.98	1.23	110	-
$\bar{I}_c = 17.73^{+0.07}_{-0.07}$ Å				

Tab.37 $C_4F_9SO_3H$ /Graphit, 1. Stufe (Punkt I)

Intensität	$2\theta [^\circ]$	d [Å]	hkl	I_c [Å]
m.	6.30	7.03	003	21.09
sst.	9.00	4.93	-	Säure
st.	10.50	4.23	005	21.15
st.	12.68	3.51	006	21.06
st.	14.88	3.00	007	21.00
m.	17.05	2.63	008	21.04
sschw.	19.35	2.33	009	20.97
m.	21.60	2.09	0010	20.90
m.	23.93	1.90	0011	20.90
m.	26.28	1.74	0012	20.88
schw.	28.63	1.61	0013	20.93
sschw.	31.00	1.50	0014	21.00
sschw.	33.30	1.40	0015	21.00
sschw.	36.00	1.31	0016	20.96
m.	39.05	1.22	110	-
$\bar{I}_c = 20.99 \pm 0.08 \text{ Å}$				

Tab.38 $C_4F_9SO_3H$ /Graphit, 1. Stufe (Punkt K)

LITERATURVERZEICHNIS

- (1) C.Schafhäutl, J.Prakt.Chem. 21, 129 (1840).
- (2) U.Hofmann,A.Frenzel, Ber.Dtsch.Chem.Ges. 63, 1248 (1930).
- (3) A.Schleede, M.Wellmann, Z.Physik.Chem.B 18, 1 (1932).
- (4) H.Thiele, Z.anorg.allg.Chem. 206, 407 (1932).
- (5) H.Thiele, Z.Elektrochem.angew.physik.Chem. 40, 26 (1934).
- (6) W.Rüdorff, U.Hofmann, Z.anorg.allg.Chem. 238, 1 (1938).
- (7) W.Rüdorff, Z.Physik.Chem.B 45, 42 (1939).
- (8) N.Daumas, A.Héroid, C.R.Acad.Sc.Paris 268 C, 373 (1969).
- (9) N.Daumas, A.Héroid, Bull.Soc.Chim.Fr. 1971, 1598.
- (10) S.Aronson, S.Lemont, J.Weiner, Inorg.Chem. 10, 1296 (1971).
- (11) D.Horn, Dissertation Universität München (1976).
- (12) Y.S.Ko, Dissertation Universität München (1983).
- (13) J.O.Besenhard, H.P.Fritz, Angew.Chem. 95, 954 (1983).
- (14) L.C.F.Blackman, J.F.Mathews, A.R.Ubbelohde,
Proc.Roy.Soc.A 258, 329 (1960).
- (15) M.J.Bottomley, G.S.Parry, A.R.Ubbelohde, D.A.Young,
J.Chem.Soc. 1963, 5674.
- (16) J.Besenhard, H.P.Fritz, Z.Naturforsch. 26 b, 1225 (1971).
- (17) J.Besenhard, H.P.Fritz, Z.Naturforsch. 27 b, 1294 (1972).
- (18) J.O.Besenhard, H.P.Fritz,
J.Electroanal.Chem.Interf.Electrochem. 53, 329 (1974).
- (19) J.O.Besenhard, Carbon 14, 111 (1976).
- (20) H.Möhwald, Dissertation Universität München (1984).
- (21) D.Horn, H.P.Boehm, Z.anorg.allg.Chem. 456, 117 (1979).

- (22) P.Pfluger, H.J.Güntherodt, Festkörperprobleme XXI, 271 (1981).
- (23) A.W.Moore, Chem.Phys.Carbon 17, 233 (1981).
- (24) L.Streifinger, H.P.Boehm, R.Schlögl, R.Pentenrieder, Carbon 17, 195 (1979).
- (25) R.L.Schupp, R.Mecke, Z.Elektrochem. 52, 54 (1948).
- (26) D.M.C.Mac Ewan, A.Ruiz Amil, G.Brown, Interstratified Clay Minerals, aus: The X-Ray Identification and Crystal Structures of Clay Minerals, Mineralogical Society London (1961), Seite 393 ff:
- (27) W.Metz, D.Hohlwein, Carbon 13, 87 (1975).
- (28) D.Hohlwein; W.Metz, Z.Kristallogr. 139, 279 (1974).
- (29) B.Bouayad, H.Fuzellier, M.Lelaurain, A.Métrot, F.Rousseaux, Synth.Met. 7, 325 (1983).
- (30) D.Billaud, A.Pron, F.L.Vogel, Synth.Met. 2, 177 (1980).
- (31) D.Billaud, A.Pron, F.L.Vogel, A.Hérolde, Mat.Res.Bull. 15, 1627 (1980).
- (32) A.Chenite, D.Billaud, Carbon 20, 120 (1982).
- (33) R.Pentenrieder, Dissertation Universität München (1982).
- (34) siehe hierzu: Bedienungsanleitung der F⁻-sensitiven Elektrode (Fa. Metrohm) und dort zitierte Literatur.
- (35) A.Weiss, Angew.Chem. 75, 113 (1963).
- (36) Holleman-Wiberg: Lehrbuch der Anorganischen Chemie, Walter de Gruyter Verlag, Berlin - New York (1976), Seite 331.
- (37) Handbook of Chemistry and Physics, Ed. R.C.Weast, CRC Press, 57th Edition (1976/77).
- (38) J.B.Spencer, J.O.Lundgren, Acta crystallogr.B 29, 1923 (1973).
- (39) Y.S.Ko, H.P.Boehm, Z.Naturforsch. 39 a, 768 (1984).

- (40) W.Biberacher, A.Lerf, J.O.Besenhard, H.Möhwald, T.Butz, Mat.Res.Bull. 17, 1385 (1982).
- (41) K.K.Bardhan, D.D.L.Chung, Carbon 18, 303 (1980).
- (42) A.J.Lovinger, Science 220, 1115 (1983).
- (43) M.L.Miller, The Structure of Polymers, Reinhold Publishing Corp., New York (1966), Seite 258.
- (44) J.O.Besenhard, E.Wudy, H.Möhwald, J.J.Nickl, W.Biberacher, W.Foag, Synth.Met. 7, 185 (1983).
- (45) A.Métrot, J.E.Fischer, Synth.Met. 3, 201 (1981).
- (46) G.Lagaly, A.Weiss, Angew.Chem. 83, 580 (1971).
- (47) G.Lagaly, Angew.Chem. 88, 628 (1976).
- (48) A.Métrot, Synth.Met. 7, 177 (1983).
- (49) A.R.Ubbelohde in: Physics and Chemistry of Materials with Layered Structures
ed. by F.Levy, Band 6, Reidel Dordrecht (1979), Seite 11.
- (50) B.C.Brodie, Liebigs Ann.Chem. 114, 6 (1860).
- (51) L.Staudenmeier, Ber.Dtsch.Chem.Ges. 31, 1481 (1898).
- (52) W.S.Hummers, R.E.Offeman, J.Am.Chem.Soc. 80, 1339 (1958).
- (53) G.Lagaly, K.Beneke, P.Dietz, A.Weiss, Angew.Chem. 86, 893 (1974).
- (54) R.Schöllhorn, E.Sick, Z.Naturforsch. 28 b, 168 (1973).
- (55) A.Yaddaden, M.Ladjadj, P.Vast, Rev.Chim.miner. 19, 602 (1982).
- (56) T.Butz, A.Lerf, J.O.Besenhard, Rev.Chim.miner. 21, 556 (1984).
- (57) R.A.Craig, A.B.Garett, M.S.Newman
J.Am.Chem.Soc. 72, 163 (1950).
- (58) W.Helle, persönliche Mitteilung.

LEBENS LAUF

Zur Person

Name : Bernd Johannes Ruisinger
Geburtsdatum : 28. Dezember 1953 in Geislingen/Steige
Staatsangehörigkeit: deutsch
Familienstand : verheiratet seit 9. Juni 1983 mit
Maria Ruisinger, geb. Weiß
Eltern : Walter Ruisinger, Bäckermeister
Maria Ruisinger, geb. Adä

Schulbildung

1961 - 1965 Volksschule in Geislingen
1965 - 1973 Gymnasium Geislingen

1973 - 1974 Wehrdienst

Studium

1975 - 1978 Studium der Chemie an der Universität Ulm
1978 Vordiplom-Prüfung in Chemie
1978 - 1981 Studium der Chemie an der Universität
München
Mai 1980 Mündliche Diplom-Hauptprüfung
1980 - 1981 Diplomarbeit am Institut für Anorganische
Chemie bei Prof. Dr. H.P. Boehm
1981 - 1984 Promotionsarbeit unter gleicher Leitung

Berufstätigkeit

Sept. 1981 - Mai 1982 : teilbeschäftigte wissenschaftliche
Hilfskraft
Juni 1982 - Mai 1985 : vollbeschäftigte wissenschaftliche
Hilfskraft
seit 1. Juni 1985 : beschäftigt bei den Schott Glaswerken,
Mainz, im Zentralbereich Forschung und
Entwicklung

